N° C.N.R.S. A.O. 6608

Aix Marseille

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Annick GOURSOT

Isomerie de rotation de polyhalogeno alcanes : Analyse des vibrations, calculs énergétiques (Modèle de Westheimer)

SOUTENUE LE 27 MAI 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. METZGER — Président

R. GAUFRÈS, Professeur à l'Université du Languedoc

J. REISSE, Professeur à l'Université Libre de Bruxelles

H. BODOT

L. PUJOL

— Examinateurs

N° C.N.R.S. A.O. 6608

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PROVENCE

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Madame Annick GOURSOT

Isomerie de rotation de polyhalogeno alcanes :

Analyse des vibrations, calculs énergétiques

(Modèle de Westheimer)

SOUTENUE LE 27 MAI 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM. J. METZGER — Président

R. GAUFRÈS — Professeur à l'Université du Languedoc

J. REISSE — Professeur à l'Université Libre de Bruxelles

H. BODOT

L. PUJOL

— Examinateurs

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

AVANT - PROPOS

Il m'est particulièrement agréable de remercier ici les membres du Jury et tous ceux qui, de près ou de loin, ont été associés à ce travail.

Monsieur le professeur METZGER m'a fait l'honneur de présider ce Jury, je l'en remercie très vivement.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur le professeur REISSE, qui a accepté de venir juger ce travail, ainsi qu'à Monsieur le professeur GAUFRÈS pour son aide en spectrométrie Raman et pour sa présence dans ce Jury.

Que Monsieur le professeur BODOT trouve ici l'expression de ma sincère reconnaissance, pour les conseils qu'il m'a prodigués et pour sa bienveillante attention.

Je remercie Monsieur le professeur PUJOL, pour sa présence souriante et ses conseils éclairés.

J'adresse mes remerciements à tous mes camarades allemands et français, en particulier à Monsieur POUZARD, pour leur aide amicale et pour l'atmosphère détendue, qu'ils ont su faire régner au laboratoire.

La réalisation pratique de cet ouvrage a pu être menée à bien grâce à la bonne volonté et à l'efficacité de Madame CAYETANOT et de Messieurs CARLES et GOURSOT; qu'ils soient assurés de ma profonde gratitude.

Je tiens à remercier les membres du centre de calcul de physique théorique du C.N.R.S. de Marseille, en paricilier Monsieur le professeur VISCONTI, qui m'a permis d'utiliser l'ordinateur UNIVAC. Je remercie également Madame CONNAT pour sa bienveillance et ses conseils.

Enfin, que Madame CARLES, ma camarade de thèse, trouve ici mes remerciements les plus sincères pour son dynamisme et son esprit de collaboration, qui n'ont jamais cessé de se manifester, tout au long de ces années de travail commun.

A.G.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547004_0019

INTRODUCTION

La rotation interne autour d'une liaison chimique simple a tout d'abord été considérée comme totalement libre. Cependant, des déterminations thermodynamiques (entropies expérimentales et calculées) (1,2,3,4)*, des mesures de constantes diélectriques (5,6)*, puis de nombreuses données spectroscopiques (7,8,9,10,11,12)* ont prouvé que cette rotation s'accompagne d'une variation d'énergie potentielle de la molécule. Les minimums de cette énergie correspondent à des conformations privilégiées qui, lorsqu'elles ne sont pas superposables, sont appelées isomères de rotation ou conformères.

Pour l'éthane (13,14,15) et certains de ses dérivés simples (16,17,18,19)*, il a été prouvé que ce sont les conformations décalées, représentées par les minimums de la courbe d'énergie potentielle, qui sont les plus stables. Les maximums figurent les conformations éclipsées, instables. La différence d'énergie entre un minimum et un maximum voisins est appelée barrière de rotation.

La résolution complète d'un problème conformationnel nécessite la détermination des niveaux énergétiques et de la courbe d'énergie potentielle associés à cette rotation interne. Ceci n'a été réalisé, de façon satisfaisante, que pour des molécules simples, par spectrométrie microonde (21,22,23,24). En effet, quand on observe des transitions à partir d'états de torsion excités suffisamment nombreux, les mesures d'intensités relatives des raies d'absorption permettent de décrire en détail la fonction d'énergie potentielle régissant l'interconversion des conformères (25).

Ces études ne sont pas encore généralisées et, dans la majorité des travaux consacrés à l'isomérie de rotation, la différence d'énergie entre conformères, et éventuellement la barrière de rotation, sont les seules grandeurs considérées ; ceci implique l'approximation que les molécules forment un mélange, à l'équilibre, entre les conformères.

Les méthodes physiques d'étude de l'isomérie de rotation peuvent être séparées en deux catégories : celles qui permettent de distinguer les conformères, et celles qui donnent des valeurs expérimentales, moyennes pondérées de grandeurs spécifiques des isomères de rotation.

---

* réf. (1-12) et (16-19) dans réf. (20).

Parmi les premières, on peut citer les spectroscopies rotationelles (micro-ondes) et vibrationelles (infra-rouge et Raman) ; les spectres enregistrés sont formés par la superposition des spectres de chaque conformère ; le premier problème à résoudre est donc l'identification des fréquences propres à chacun d'eux. En infra-rouge et Raman, par exemple, les fréquences de certains vibrateurs sont caractéristiques de la structure des conformères (26,27,28,29,30,31,32) ; ainsi, ν(C-Cl) trans est supérieur à ν(C-Cl) gauche et ν(C-Cl) axial, supérieur à ν(C-Cl) équatorial.

Si l'on veut identifier chaque conformère dans le domaine spectral infra-rouge, il faut procéder à la cristallisation sélective d'au moins un d'entre eux. Le spectre se réduit alors à celui de l'isomère cristallisé, et par comparaison avec le spectre enregistré à l'état liquide, les bandes qui n'apparaissent plus correspondent aux isomères absents. Pour effectuer une attribution sans ambiguïté, il serait préférable de cristalliser chaque conformère séparément. Ce résultat est exceptionnel (33), car la cristallisation d'un seul isomère pose déjà de nombreux problèmes.

Une autre méthode de caractérisation des conformères est l'étude, à très basse température, des spectres de résonance magnétique nucléaire (34,35,36). Si la barrière de rotation est suffisante (supérieure à 6 ou 7 kcal. $mole^{-1}$), la vitesse d'interconversion entre les conformères devient assez faible pour que l'on puisse observer les spectres de chacun d'eux (35).

Pour toutes ces méthodes, l'évaluation des équilibres conformationnels se fait par la mesure des intensités relatives des bandes caractéristiques de chaque isomère de rotation. Si, dans les limites imposées par les précisions des mesures d'intensité, la méthode RMN conduit à une évaluation directe et satisfaisante des populations des conformères, les mesures en infra-rouge impliquent une hypothèse discutable, et ne donnent que l'évaluation de leur différence d'enthalpie.

Pour les autres méthodes physiques utilisées en analyse conformationnelle (moments dipolaires, diffusion Rayleigh dépolarisée, effet Kerr, RMN à température ambiante) ; elles ne permettent d'atteindre que des valeurs moyennes des grandeurs mesurées. Pour évaluer les constantes des équilibres conformationnels, il est alors indispensable de disposer de molécules à conformation bloquée et modèles de chaque conformère, ou de méthodes de calculs théoriques ou semi-empiriques des grandeurs spécifiques de chaque forme ; la validité des hypothèses nécessaires à ces calculs est souvent discutable (par exemple, les relations de type KARPLUS en RMN ou les calculs de moments dipolaires).

Les problèmes posés par les études expérimentales d'analyse conformationnelle montrent donc que, sauf pour des molécules très simples, il n'est pas possible de se limiter à une seule technique, et que, très souvent, les résultats obtenus ne peuvent être que semi-quantitatifs.

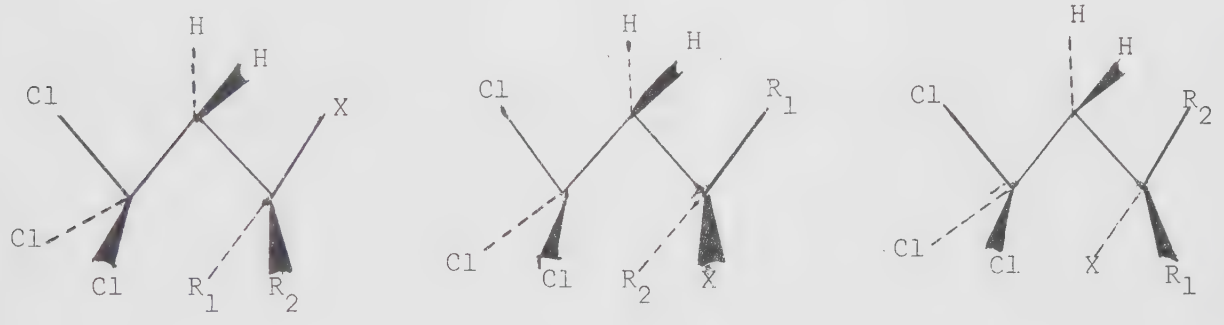
Parmi les problèmes actuels de l'analyse conformationnelle, celui des interactions entre groupements syn-1,3 dans des composés acycliques (37,38,29) est

.../...

important, notamment pour les analyses structurales des polymères. Une perspective complémentaire est l'étude des séries de molécules progressivement contraintes.

En série cyclohexanique, on dispose maintenant d'un certain nombre de données quantitatives sur les interactions syn-1,3 diaxiales (40,41). Mais en série acyclique, l'étude de ces interactions est plus difficile, compte-tenu du grand nombre de conformères ; ainsi, pour les dichloro-2,4 pentanes, il y a neuf isomères de rotation et, si l'on tient compte des couples de conformères antipodes optiques, six conformères ont à priori, des énergies différentes.

Pour rendre possible l'étude de ces interactions, il est souhaitable de simplifier le problème en choisissant des molécules pour lesquelles le nombre des conformères est limité à deux ou trois ; ainsi, avec des substrats comportant le groupement Cl_3C, les interactions syn-1,3 Cl... CH_3, Cl.... Cl et Cl... Br peuvent être, à priori étudiées, soit directement ($R_1 = R_2 = H$), soit indirectement avec les autres structures (fig.) où interviennent des compétitions entre ces intéractions.



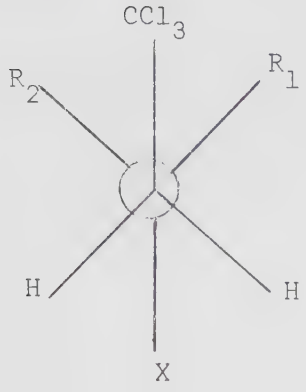
Passer des différences d'énergie entre conformères à des valeurs d'interactions entre substituants, ou utiliser ces dernières pour des prévisions d'autres équilibres conformationnels, implique l'hypothèse, souvent très utile, mais nécessairement simpliste, de l'additivité des "énergies" d'interaction (39,42).

Avec des structures progressivement contraintes, il est vraisemblable que cette hypothèse soit remise en question.

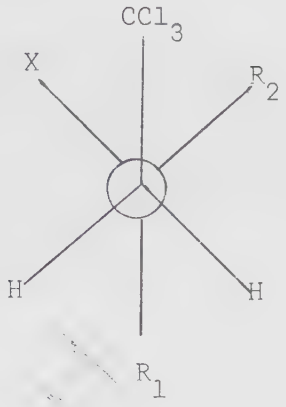
Dans ces conditions, l'étape ultérieure d'une analyse conformationnelle implique des calculs des énergies de tension des différents conformères selon la méthode semi-empirique de WESTHEIMER (43) ; c'est, à l'heure actuelle, pour des molécules complexes, la seule possibilité d'établir des corrélations entre les énergies conformationnelles de séries de molécules, et ensuite de pouvoir faire des prévisions raisonnables pour des structures non étudiées expérimentalement.

.../...

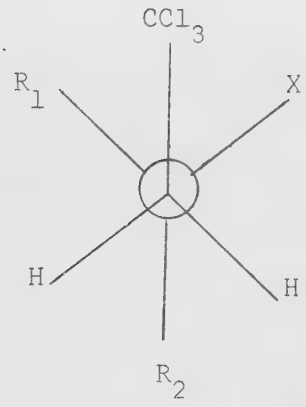
Figure.1Formules et conformères



t



g_1



g_2

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
X	Cl	Br	I	Cl	Br	Cl	Br	Cl	Br
R_1	H	H	H	CH_3	CH_3	CH_3	CH_3	$(CH_3)_3C$	$(CH_3)_3C$
R_2	H	H	H	H	H	CH_3	CH_3	H	H

Autres composés : 5 (D) $Cl_3C-CH_2-CDBr-CH_3$

5 (D_2) $Cl_3C-CD_2-CHBr-CH_3$

5 (D_5) $Cl_3C-CD_2-CHBr-CD_3$

10 $Cl_3C-CH_2-CH_3$

11 $Cl_3C-CH_2-CCl_3$

Autres désignations des conformères (9) :

	t	g_1	g_2
1 2 3	P_C	P_H	P_H^*
4 5	S_{CH}	S_{HH}	S'_{HH}
6 7	T_{CHH}	T_{HHH}	T_{HHH^*}
8 9	S_{CC}	S_{CH}	S'_{CH}

L'ensemble des travaux exposés dans cette thèse, et dans celle de Madame Carles, ont porté sur les molécules illustrées dans la figure. La partie concernant l'étude vibrationnelle de ces composés est commune aux deux thèses. En revanche, nous avons personnellement développé les calculs semi-empiriques de type Westheimer, alors que Madame Carles s'est plus particulièrement intéressée à l'étude des moments dipolaires et des spectres RMN. Les conclusions sur l'ensemble de ces travaux ont été rédigées en commun.

o

o o

BIBLIOGRAPHIE DE L'INTRODUCTION

(1) Y. MORINO, Y. WATANABE, S. MIZUSHIMA, Sci. pap. Inst. phys. chem. res., Tokyo, 40, 100 (1942).

(2) M. ODAN, S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, Sci. pap. Inst. phys. chem. res., Tokyo, 42, 27 (1944).

(3) H. EYRING, J. Amer. Chem. Soc., 54, 3291, (1932).

(4) J.D. KEMP, K.S. PITZER, J. Chem. Phys., 4, 749 (1936).

(5) I. WATANABE, S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, Sci. pap. Inst. phys. chem. res., Tokyo, 39, 401 (1942).

(6) C.T. ZAHN, Phys. rev., 38, 521 (1931).

(7) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, K. HIGASI, Sci. pap. Inst. chem. res., Tokyo, 25, 159 (1934).

(8) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, S. NOZIRI, Sci. pap. Inst. chem. res., Tokyo, 29, 63 (1936).

(9) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, Y. MIYAHARA, M. TOMURA, Y. OKAMOTO, Sci. pap. Inst. Che res., Tokyo 39, 387 (1942).

(10) Y. MORINO, I. WATANABE, S . MIZUSHIMA, Sci. pap. Inst. chem. res., Tokyo 39, 396 (1942).

(11) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, Proc. Ind. Acad. Sci. 8, 315 (1938).

(12) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, Bull. Chem. Soc. Japan, 17, 94 (1942).

(13) L.G. SMITH, J. Chem. Phys., 17, 139 (1949).

(14) K. HEDBERG, V. SCHOMAKER, J. Amer. Chem. Soc. 73, 1482 (1951).

(15) G.E. HANSEN, D.M. DENNISON, J. Chem. Phys., 20, 313 (1952).

(16) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, T. SHIMANOUCHI, Sci. pap. Inst. phys. chem. res;, Tokyo, 40, 87 (1942).

.../...

(17) J.T. NEU, W.P. GWINN, J. Chem. Phys., 18, 1642 (1950)

(18) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO, K. KUBO, Physik. Z., 38, 459 (1937).

(19) W.F. EDGELL, G. GLOCKLER, J. Chem. Phys., 9, 375, (1941).

(20) S. MIZUSHIMA, Structure of molecules and internal rotation, Academic Press, (195

(21) J.P. LOWE, Progr. Phys. Org. Chem., 6, 1 (1968).

(22) B. STARCK, Molecular constants from microwave spectroscopy,
Landolt - Bornstein - New series - group II, vol. 4 (1967).

(23) C.C. LIN, J.D. SWALEN, Rev. Mol Phys., 31, 841 (1959).

(24) P. MEAKIN, D. HARRIS, E. HIROTA, J. Chem. Phys., 51, 3775 (1969)

(25) V.W. LAURIE, Accounts of chem. res., 3, 331 (1970).

(26) A.R.H. COLE, R.N. JONES, K. DOBRINER, J. Amer. Chem. Soc. 74, 5571, (1952)

(27) M. LARNAUDIE, J. Phys. Radium, 15, 650 (1954).

(28) D.H.R. BARTON, J.E. PAGE, C.W. SHOPPEE , J. Chem. Soc., 331 (1956).

(29) J.K. BROWN N. SHEPPARD, Trans. Faraday Soc., 50, 1164 (1954).

(30) J.K. BROWN, N. SHEPPARD, Proc. Roy. Soc., A 231, 555, (1955).

(31) J.J. SHIPMAN, V.L. FOLT, S. KRIMM, Spectrochim. Acta, 27A, 1563 (1971).

(32) ZEISS, TSUTSUI, J. Amer. Chem. Soc., 75, 897, (1953).

(33) R.E. KAGARISE, J. Chem. Phys., 24, 300 (1956).

(34) W.L. WILLIAMSON, W.S. JOHNSON, J. Amer. Chem. Soc., 83, 4623 (1961).

(35) G. GOVIL, H.J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys., 47, 2818 (1967).

(36) A.J. ABRAHAM, L. CAVALLI, K.G.R. PACHLER, Mol. Phys., 11, 471 (1966).

(37) A.B. DEMPSTER, K. PRICE, N. SHEPPARD, Chem. Communications, 1457, (1968).

(38) A.B. DEMPSTER, K. PRICE, N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 25A, 1381 (1969).

(39) J. STOKR, S. DIRLIKOV, B. OBEREIGNER. B. SCHNEIDER,J. of molec. struc., 8,
449 (1971).

.../..

(40) E.L. ELIEL, N.L. ALLINGER, S.J. ANGYAL, G.A. MORRISON, Conformational analysis, J. Wiley (1965).

(41) D.S. BAILEY, J.A. WALDER, J.B. LAMBERT, J. Amer. Chem. Soc., 94, 177 (1972).

(42) H.R. BUYS, E. HAVINGA, Tetrahedron Lett., 34, 3759 (1968).

(43) J.E. WILLIAMS, P.J. STANG, P. SCHLEYER, Annual rev. of phys. chem., 19, 531, (1968).

°

° °

C H A P I T R E I

ETUDE VIBRATIONNELLE D'UNE SERIE DE TRICHLORO-1,1,1 HALOGENO-3 ALCANES

Le chapitre I traite de l'analyse infra-rouge et Raman des molécules de formule générale $CCl_3-CH_2-CXR_1R_2$. Ce travail fait partie d'un ensemble d'études conformationnelles en série acyclique (1,2,3,4).

.../...

A - ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION

1. DIFFERENCIATION DES CONFORMERES

- Tableau 1 : " Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CH_2$ X ".
- Tableau 2 : " Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CHX-CH_3$".
- Tableau 3 : " Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CX(CH_3)_2$".
- Tableau 4 : " Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CHX-C(CH_3)_3$".
- Tableau 5 : " Fréquences d'élongation C-X : effet du solvant ".
- Tableau 6 : " Vibrations d'élongation C-H (domaine 2800-3100 cm^{-1})
- Tableau 7 : "Vibrations de déformation CH_2, CH_3, CD_2, CD_3 et d'élongation C-C (domaine 800-1500 cm-1.)".
- Tableau 8 : "Vibrations d'élongation carbone-halogène ; vibrations du groupement $-CH_2-CCl_3$".

2. ATTRIBUTION DES FREQUENCES FONDAMENTALES

3. PARTIE EXPERIMENTALE (appareillage et spectre)

Dans ce paragraphe (I.A.) nous considérons le premier aspect de la spectroscopie vibrationnelle, c'est-à-dire la différenciation des isomères de rotation, et une tentative d'identification des fréquences fondamentales en termes de vibrations de groupe. Ce dernier point sera approfondi dans le paragraphe suivant (I.B.) avec le support de calculs de fréquences pour les molécules les plus simples (1,2 et 10). L'ensemble de cette étude permettra ainsi un choix justifié des bandes d'absorption qui serviront à la détermination des différences d'enthalpie entre conformères (I.C.) (variation de l'intensité en fonction de la température).

I - SPECTRES DES CONFORMERES

Dans les tableaux 1-4, nous avons rapporté les spectres infra-rouge et Raman mesurés sur les liquides purs des composés 1 à 9. Pour certains d'entre eux (1,2,4,6,7) nous avons également enregistré les spectres infra-rouge de la phase cristalline. Pour le domaine des vibrations d'élongation C-X, les spectres infra-rouge (tableau 5) ont été obtenus dans deux solvants (CS_2 et CH_3CN). Les spectres infra-rouge de trois modifications isotopiques du composé 5 ont été mesurés en solution ; les principales bandes d'absorption sont citées dans les tableaux comparatifs 6-8.

A l'état cristallin, les forces de réseau stabilisant préférentiellement l'un des isomères de rotation, seul le spectre de celui-ci (généralement le plus stable) est observé. Par comparaison avec le spectre réalisé sur le liquide, il est possible de préciser quelles sont les bandes d'absorption spécifiques de l'autre (ou des autres) isomère (s) de rotation. Toutefois, la disparition d'une bande d'absorption en passant du liquide à l'état cristallisé, peut, dans certains cas, résulter de l'extinction d'une vibration par suite d'une cristallisation orientée (5,6) ; ce phénomène est donc susceptible de conduire à des erreurs d'attribution. Certaines bandes d'absorption sont communes aux deux conformères ; dans certains cas, il est possible de les distinguer qualitativement dans les spectres obtenus sur la phase vitreuse à -170°C à cause de variations relatives d'intensité des bandes dues à chacun des conformères ; dans d'autres cas, l'attribution résulte d'une hypothèse qui tient compte du nombre de fréquences fondamentales prévisibles dans une région spectrale donnée.

Pour obtenir ces spectres de composés cristallisés, nous avons utilisé un dispositif (cf. partie expérimentale) permettant le dépôt des vapeurs du composé, sous forme d'un film, sur une lame de chlorure d'argent maintenue à la température de l'azote liquide (technique de l'"annealing" (7,8,10). Le spectre du solide amorphe (phase vitreuse) obtenu après cette trempe est qualitativement comparable à celui du liquide pur*. Cependant, après un recuit approprié (élévation très progressive de la température jusqu'à une valeur inférieure à la température de fusion, puis refroidissement brusque à -170°C), le spectre met en évidence la disparition de certaines bandes, ainsi que l'affinement et l'intensification des bandes d'absorption restantes.

Cette cristallisation n'a pas été obtenue avec le composé bromé 5 qui est toujours resté sous forme de verre malgré de nombreux essais de recuits. Toutefois, l'attribution peut raisonnablement être effectuée par comparaison avec les spectres de son homologue chloré 4 (tableau 2). Pour les composés 8 et 9, cette cristallisation n'a pas été tentée puisqu'en phase liquide un seul conformère (g_1) est présent.

L'isomère de rotation qui cristallise est, en général, le plus stable dans le liquide pur (12-19), mais il peut y avoir des exceptions ; ainsi, il a même été possible de cristalliser séparément chaque isomère de rotation (20-21). Anticipant sur nos attributions, nous pouvons préciser que les isomères de rotation cristallisés sont t pour les composés 1, 2 et 7, g_1 ou g_2 pour 4 § et g pour 6 ; la différence de comportement des deux homologues 6 et 7 est remarquable.

---

* Dans leur étude du composé I, DEMPSTER et al. (11) semblent s'être arrêtés à ce stade de l'expérimentation.

§ Dans le massif situé à 630-640 cm^{-1} (tableau 2, spectres), c'est la bande d'absorption de plus haute fréquence qui subsiste dans le cristal. Pour les vibrations d'élongation C-X (tableau 5), les fréquences sont toujours classées $\nu(S'_{HH}) > \nu(S_{HH})$; en conséquence, cette bande pourrait appartenir à l'isomère g_2.

Tableau 1. Fréquences observées pour les composés $Cl_3C-CH_2-CH_2-X$ ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) .

X = Cl 1							X = Br 2							X = I 3						
I.R.			RAMAN		Attrib.		I.R.			RAMAN		Attrib.		I.R.		RAMAN		Attrib.		
cryst.	liq.		liq.	ρ_p	t	g	cryst.	liq.	i	liq.	ρ_p	t	g	liq.	i	liq.	ρ_p	t	g	
3019	3018	f	3022	0,90	A"	A		3033	f	3034	0,71	A"	A	3031	f	3028	0,72	A"		
2970	2975	F			A'	A						A'	A	2979	m	2978	p	A'		
			2979	0,20				2979	m	2982	0,20									
	2963	m			A"	A						A"	A	2967	f	2969	dp	A"		
	2940	m	2945	0,05	A'	A		2940	m	2942	0,05	A'	A	2936	m	2935	0,03	A'		
2926																				
2881	2883	f	2890	0				2877	tf	2880	0									
2870	2876	f	2876	0				2865	tf	2868	0			2866	tf	2864	0			
2831	2844	f	2848	0				2842	tf	2846	0			2850	tf					
1450	1452	F	1453	0,58	A'	A	1442	1446	F	1446	0,64	A'	A	1438	F	1440	p?	A'		
1430	1432	F	1433	0,70	A'		1428	1430	F	1431	0,69	A'		1428	F	1426	0,64	A'		
	1417	ep	1420	p?		A		1416	ep				A							
	1382	tf				A		1394	tf				A	1380	tf					
1342	1342	F	1345	0,19	A'		1328	1329	F	1330	0,13	A'		1324	F	1323	0,17	A'		
	1300	tf	1300	0,63																
1288	1280	f	1287	0,67	A"	A	1285	1283	m	1287	0,52	A"		1282	f	1284	0,75	A"		
								1272	ep				A	1216	tf	1220	p			
1258	1254	F	1258	0,18	A'		1216	1220	F	1224	0,03	A'		1176	F	1178	0,08	A'		
	1218	f																		
1175	1171	F	1175	0,81	A"	A	1150	1154	F	1158	0,74	A"	A	1148	F	1150	dp?	A"		
	1100	tf				A							A							
1065	1067	F	1071	0,22	A'	A	1062	1066	F	1068	0,35	A'	A	1060	m	1063	0,64	A'		
1030	1024	F	1028	0,53	A'		1022	1022	F	1025	0,54	A'	A	1016	m	1020	0,49	A'		
	1020	F			A"	A	993	992	m	994	0,77	A"		956	F	958	0,90	A"		
990	990	tf	1004																	
	958	m				A		948	f				A							
	880	f	883	p		A		858	f	860	0,59		A	871?		858	0,50		(A)	
832	826	F	831	0,27	A'		812	809	F	814	0,37	A'		803	F	805	0,36	A'		
796	797	F	805	0,65	A"		786	784	F	788	0,66	A"		780				A"		
	773	m	774	0,59		A	766	766	f					762	tf	762	p?			
							754	754	f	744										
740	738	ep	740	p				734	tf	725	F		A							
722	721	F	724	0,26	A'															
705	700	F	708	dp?	A"	A	702	698	F	703	0,66	A"	A	697	F	700	0,74	A"		
695	690	ep	695	dp?			689	684	f	689	dp?			680	f					
	665	m	667	0,28		A														
							653	656	m	660	P	A'								
														617	F	619	0,13	A'		
								580	f	583	0,21		A	550	tf	550	0,13		(A)	
569	568	F	573	0,05	A'		549	548	F	553	0,16	A'		531	F	533	0,60	A'		
	528	tf	523	0,00		A		524	tf	527	0,0		A	514	tf	515	ep?		(A)	
non étudié	440	tf	446	0,15		A	non étudié	425	tf	434	0,05		A			433	p		(A)	
"	385	m	386	0,03	A'		"	377	m	376	p	A'		371		372	0,02	A'		
"	353	m	358	0,39	A'	A	"	346	m	350	0,47	A'	A	341		342	0,68	A"		
"	339	m	344	0,74	A"	A	"	340	ep	345	0,68	A"	A			316	0	A'		
			282	dp?		A				276	0,97		A							
"	252	f	255	dp	A"		"	250	m	249	0,76	A"		247		247	0,74	A"		
			248		A'	A	"	243	m	246	0,69	A'	A	243				A'		
										226	0,91					225	0,67			
"	non étudié		228	0,31	A'		"	non étudié		174	0,26	A'	A	non étudié		148	0,22	A'		
"	"		183	dp?		A	"	"						"						
"	"		177	p?		A	"	"						"						
			127	0,78	A"		"	"		115	0,79	A"	A	"		110	0,70	A"		
					A'					110		A'		"				A'		
			73	dp	A"		"	"		66	dp	A"		"		60	dp	A"		

Abréviations : F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; tf, très faible ; ep, épaulement ; } , massif ; p, polarisée ; dp; dépolarisée (cas où la valeur de ρp est difficile à préciser).

Tableau 2 . Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CHX-CH_3$ ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}).

X = Cl 4							X = Br 5					
I.R.			RAMAN	Attrib.			I.R.		RAMAN	Attrib.		
cristal.	Liq.	i	liq.	g1	g2	t	liq.	i	liq.	g1	g2	t
2990	3000		2990	+	+	+	2990		2990	+	+	+
2984		F		+	+	+				+	+	+
2972	2980		2977	+	+	+		F		+	+	+
2960	2970	m	2964	+	+	+	2970		2967	+	+	+
2930	2940		2935	+	+	+	2934		2932	+	+	+
2925	2935	F		+	+	+	2918	F	2923	+	+	+
	2895	f	2886									
	2870	f	2870				2870	f	2867			
1450			1452									
	1450	F		+	+	+	1450	F	1449	+	+	+
1445			1445									
1415	1424	F	1424	-	-	+	1424	F	1420	+	+	+
	1416			+	+	-						
1378	1382	F	1381	+	+	+	1382	F	1380	+	+	+
1362	1362	f	1360	+	+	+	1358	f	1356	+	+	+
	1328	f	1324	-	-	+	1324	f	1327	-	-	+
1290	1280	F	1285	+	+	-	1306	F	1305	+	+	-
			1278				1290		1293			
1270				+	+	-	1260	m	1255	+	+	-
	1257	m	1260	-	-	+						
							1232	f	1234 ep	-	-	+
1200	1212	F	1212	+	+	+	1188	F	1186	+	+	+
1115	1116	F	1117	+	+	+	1116	F	1110	+	+	+
1100	1102	F	1095	+	+	+	1100	F	1090	+	+	+
1055	1048	m	1052	+	+	+	1040	m	1048	+	+	+
			1040						1043			
									1038			
1022	1022	F	1021	+	+	+	1008	F	1007	+	+	+
956	956	tf	955				954	tf	955			
									935			
936	927		924	+	+	+	926			+	+	+
								F	924			
924		F										
	916			+	+	-	916		912	+	+	-
905			905				886	F	887			
	875	m	878	-	-	+	874	f	876	-	-	+
825	824	f					810	f				
	793			+	+	+	786			+	+	+
		tF						tF	776			
784	776		791	+	+	+	772			+	+	+
740	740	tf					740	tf				
698	707	tF	707	+	+	+	705	tF	705	+	+	+
									660 ?			
688							670	tf				
	674	m	671	-	-	+						
	667	ep										
642	640	m	648	-	+	-						
	630		645	+	-	-						
							632	m	632	-	-	+
							600	f	600	-	+	-
582	586		589	+	+	-	554		567	+	-	-
		F						F	547			
	571		569	-	-	+	543		543	+	+	+
non étudié			(a)				non étudié		(b)			

Abréviations : cf. tableau 1.

(a) 407 ; 390 ; 360 ; 353 ; 291/278 ; 250/222/208 ; 191 ; 137 ; 109 ; 84 ?.

(b) 407 ; 394 ; 369 ; 341 ; 321 ; 291/269 ; 250/225 ; 168 ; 127 ; 107 ; ? .

Tableau 3. Fréquences observées pour les composés $CCl_3-CH_2-CX(CH_3)_2$ (en cm^{-1})

X = Cl (6)							X = Br (7)						
	I.R		RAMAN		Vetrib.								
cryst.	liq.	i	liq.	ρ	g	t	cryst.	liq.	i	liq.	ρ	g	t
3002	3004							2984		2984	0,64		
2990		F	2990		(a)	(a)	2980		F			(a)	(a)
2977				0,61									
2960	2970		2972					2950		2971	0,66		
2940	2939		2941	0			2939	2932	F	2936	0		
2930		m	2936	0	(b)	(b)						(b)	(b)
2922	2923		2925	0			2916	2918	m	2918	0		
	2896	f						2898	f	2902	0		
	2886	f	2886	0				2886					
	2874	F						2878	F	2879	0		
	2860	f	2862	0									
										2862	0		
1468	1468		1467				1465	1465		1456			
1450		F	1450	0,36	(c)	(c)	1460		F			(c)	(c)
1442							1450				0,68		
1432	1434		1434	0,30			1445	1442		1445			
	1418	m	1418		-	+	1415	1415	f	1427		-	+
1410	1410	f	1407	0,50	+	-		1408	f	1415	0,64	+	-
1390	1392	F	1389	p	+	+	1386	1386	F	1390	0,29	+	+
	1375	F			+	-							
1372	1372		1372		-	+	1372	1372	F	1374	0,50	+	+
			1360	p									
1345	1346	m			+	-		1345	m			+	-
	1336		1336	0,42	-	+	1335	1330	F	1332	0,49	-	+
	1302	tf						1305	tf				
										(1283)	0,28		
1220	1226	F	1222		+	+	1227	1225	F	1224		+	+
			1211	0,52						1207	p		
1170	1166	F	1164		+	+	1165	1162	F	1164	0,64	+	+
			1150	0,61									
(1135)													
	1122	F	1122		-	+	(1115)	1115	F	1114		+	-
1110	1110	F	1111	0,61	+	-	1105	1105	F	1105	0,25	-	+
1060	1062	m	1061		+	-		1062	m	1062	0,12	+	-
				0,50									
	1045	m	1047		-	+	1040	1038	m	1037	0,36	-	+
1032	1020	F	1018	0,53	+	-							
	1015				-	+	1017	1017	m	1017	0,53	+	+
	983	F			-	+	980	980	F	980	0,63	-	+
975	975	F	978	0,72	+	-		971	F			+	-
	946	m			-	+	946	947	m			-	+
940	940	m	940	0,70	+	-		940	m	940	0,66	+	-
	908	F	903		-	+	908	908	F			-	+
904	902	F	897	0,75	+	-		902	F	903	0,64	+	-
836	837	m	836	0,50	+	-		833	m	832	0,48	+	-
	806	F	805	0,37	-	+	803	803	F	801	0,46	-	+
			761		+	+						+	+
765	765	tF		0,40			760	760	tF	757	0,35		
			750		+	+						+	+
708	708	F	707	0,72	+	+	708	708	F	707	0,67	+	+
	632	m	636	0,20	-	+							
							620	620	m	619	0,11	-	+
605	605	m	605	0,18			605	605	m	605	0,16		
	581	m	578										
569				0,30	+	+		533	F			+	+
566	564	F	568		+	-	529	529	F	526	0,26	+	-
non étudiés			(d)				non étudiés			(e)			

Abréviations : cf.tableau 1.

Massifs comprenant (a) 5 vibrations ; (b) 3 vibrations ; (c) 4 vibrations ;

(d) 475 (ρ_p=0,03) ; 453 (0,08) ; 396 (0,05) ; 382 (0,05) ; 345 (0,56) ; 289/282 (0,67) ; 250 (0,80) ; 232 (0,33) ; 203 (0,50) ; 186 (0,70) ; 147 (0,66) ; 125 (0,80);

(e) 459 (ρ_p=0) ; 430 (0,10) ; 391 (0,04) ; 367 (0,03) ; 301 (0,25) / 288 (0,66)/274 (0,54) ; 233 (0,48) ; 207 (0,80) ; 162 (0,37) ; 135 (0,70) ; 112 (0,70).

Tableau 4. Fréquences observées pour les composés CCl_3-CH_2-CHX-$C(CH_3)_3$ ($\bar{\nu}$ en cm^{-1})

X = Cl (8)						X = Br (9)					
I.R.		RAMAN	I.R.		RAMAN	I.R.		RAMAN	I.R.		RAMAN
liq.	i	liq.	liq.	i	liq.	liq.	i	liq.	liq.	i	liq.
3000			1218	m	1217	3000			1208	f	1207
		2981	1204	m	1203			2976	1192	m	1193
	F	2964					F				
2950			1172	F	1173	2950		2980	1150	F	1150
2945	m	2945	1066	F	1065	2940	m	2943	1080	F	1080
2930			1048	F	1050	2930			1040	F	1045
2910	f	2912	1032	f	1030	2910	f	2910	1022	f	1018
		2880	1014	F	1016	2897	f	2897	1004	F	
2874	f					2872	f	2876			
		2791						2862	963	tF	962
		2774	967	tF	967				937	f	932
1478		1483	936	f	934	1478		1465	897	m	896
	F						F		802		802
1448		1448	902	m	902	1440		1444	780	tF	
1418	m	1419	805	tF	803	1417	m	1417	737	F	738
1400	m	1398	785			1400	m	1400	702	F	702
1370	F	1367	742	m	743	1370	F	1367			
1352	f	1357	716	F	714	1352	f	1352	652	F	650
			686	F	685	(1316)	tf	1320	(602)		
1292	m	1291				1288	m	1286	577	F	574
1270	f	1271				1260	tf	1260	(548)		
1242	F	1241				1238	F	1235	484	f	488
			587	F	587				474	f	477
			494	m	495				non étudié		(b)
			482	m	483						
			non étudié		(a)						

Abréviations : Cf. tableau 1.

a: 424 ; 385 ; 367 ; 330 ; 300 ; 283 ; 259 ; 226 ; 186 ; 130 ; 90 ?.

b: 407 ; 379 ; 368 ; 308 ; 298 ; 274 ; 233 ; 172 , 160 ; 123 ; 76 ?.

Pour les molécules dont l'un des isomères de rotation t possède un plan de symétrie (1, 2, 3, 6, 7), l'attribution de certaines vibrations de cet isomère résulte de l'observation de l'état de polarisation des bandes Raman. En effet, ces bandes sont dépolarisées pour les vibrations antisymétriques (type de symétrie A") alors que les vibrations symétriques sont polarisées (type A') ainsi que celles de l'isomère de rotation ne possédant pas d'élément de symétrie (type A).

La seconde méthode utilisée pour l'attribution des spectres aux isomères de rotation implique la mise en évidence des bandes d'absorption infra-rouge des vibrations d'élongation carbone-halogène, et la comparaison de leurs fréquences avec les données de la littérature (tableau 5). Pour le premier point, il est intéressant d'étudier l'effet de solvant. En effet, d'après la théorie d'ONSAGER, l'isomère de rotation le plus polaire est favorisé par un milieu de constante diélectrique élevé (22), et le changement de solvant a pour conséquence une variation des intensités relatives des bandes d'absorption spécifiques de chaque conformère (23-26). De plus, il intervient un changement de fréquence plus important pour la vibration d'élongation C-X du conformère le plus polaire (27-31).

Nous avons enregistré les spectres d'absorption infra-rouge (région 500-700 cm-1) de tous les composés étudiés en solution dans un solvant de faible constante diélectrique (CS_2 ou cyclohexane, ε = 2,0-2,2) et dans un solvant polaire (CH_3CN, ε = 37,5) (tableau 5).Les changements de fréquence sont très nets pour les conformères les plus polaires (g). Les variations des intensités relatives confirment qualitativement les attributions du tableau 5.

Quant aux comparaisons avec les données de la littérature, nous devons rappeler que des études systématiques (9,32) ont mis en évidence différents domaines de fréquences caractéristiques de la situation conformationnelle de la liaison C-X ; on distingue essentiellement les conformations (fig. 1) par la nature des atomes (carbone ou hydrogène) situés en position anti par rapport à cette liaison. Si, pour certaines molécules du tableau 5, les fréquences sont situées en dehors des domaines prévus, et généralement à plus haute fréquence, il n'y a jamais d'ambiguïté quant aux positions relatives des bandes d'absorption. Ces différences par rapport aux monohalogénoalcanes sont probablement dues au groupement CCl_3 dont la présence modifie la répartition de l'énergie potentielle, en particulier pour les fréquences d'élongation C-X. D'autre part, pour certains composés, les bandes d'élongation C-X sont très proches de celles caractéristiques du motif Cl_3C-CH_2.

2 - ATTRIBUTIONS DES FREQUENCES FONDAMENTALES

Les propositions d'attribution, groupées dans les tableaux 6-9, résultent essentiellement d'une comparaison entre les spectres des différentes séries de composés, de trois modifications isotopiques de la molécule $Cl_3C-CH_2-CHBr-CH_3$ (fig.1) et des molécules 10 et 11.

A l'exception du domaine 3100-2800 cm^{-1}, nous ne considérons pas la série $Cl_3C-CH_2-CH_2-X$ pour laquelle nous avons effectué un calcul de fréquences à l'aide du programme de SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER (35) ; ce calcul sera présenté dans le paragraphe suivant (I.B.).

.../...

Tableau 5. Fréquences d'élongation C-X ; effet du solvant.

C-X			$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) CS_2	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) CH_3CN	Conformères (domaines de fréquence)
$Cl_3C-CH_2-CH_2-X$	C-Cl	1	721	719	P_C 723-730 (9)
			665	660	P_H 648-657 (9)
	C-Br	2	656	656	P_C 646 (32)
			580	575	P_H 562 (32)
	C-I	3	617	617	P_C 594 (32)
			550	547	P_H 503 (32)
$Cl_3C-CH_2-CHX-CH_3$	C-Cl	4	667	667	S_{CH} 655-674 (9) ; 680 (33)
			650	634	S'_{HH} 627-637 (9) ; 640 (33)
					S_{HH} 608-615 (9) ; 624 (33)
	C-Br	5	635	633	S_{CH} 613 (32) ; 625 (33)
			605*	599	S'_{HH} 578 (32) ; 586 (33)
			540-555+	540-555+	S_{HH} 535 (32) ; 540 (33)
$Cl_3C-CH_2-CX(CH_3)_2$	C-Cl	6	632	632	T_{CHH} 611-632 (9)
			581	575	T_{HHH} 560-581 (9)
	C-Br	7	620	620	T_{CHH} 588 (32) ; 580 (34)
			535	525	T_{HHH} 505 (32) ; 512 (34)
$Cl_3C-CH_2-CHX-C(CH_3)_3$	C-Cl	8	690*	684	S_{CH} 655-674 (9) ; 680 (33)
	C-Br	9	655*	650	S_{CH} 613 (32) ; 625 (33).

* solvant cyclohexane

+ massif.

Tableau 6. Vibrations d'élongation C-H (domaine 2800-3100 cm^{-1}) .

1	2	3	4	5	5(D)	5(D_2)	5(D_5)	6	7	8	9	10	11	Vibrations
3016	3033	3031												$\nu_a(CH_2X)$
			3000	2990	-	2990	2980*			2986	2984			ν (CHX)
			2980		2986	2970	-	3004	2984			2989(p?)		$\nu_a(CH_3)$, $\nu_s'(CH_3)$
2975(p)	2979*(p)	2979(p)												$\nu_s(CH_2X)$
2963		2969(d)	2970	2970	2966	-	-	2975	2950	2968	2968	2962(d)	2986(d)	$\nu_a(CH_2)$
2940(p)	2940(p)	2936(p)	2940	2934	2936	-	-	2940	2932	2945	2940	2944(p)	2946(p)	$\nu_s(CH_2)$
			2935	2918	2924	2930*	-	2923	2920	2924	2924	2933(p)		$\nu_s(CH_3)$
2883	2877		2895	2896	2892	2894		2896	2900*	2908	2910	2889		
2876	2865	2866	2870	2870	2866	2868	2870*	2886		2898	2897	2866		
2844	2842	2850	2860	2858	2858	2860		2874	2870	2872	2872*	2844		combinaisons ou harmoniques (p)
					2828	2830		2860	2856	2860		2746		
										2836	2832	2645		

Abréviations : bandes RAMAN polarisées, dépolarisées (d).

* bande large

Dans le domaine des vibrations d'élongation C-H (tableau 6), d'après l'étude des spectres du bromure d'éthyle, et de trois de ses modifications isotopiques, il a été montré récemment (36) que les bandes d'absorption situées à $\nu < 2900$ cm-1 correspondaient à des harmoniques ou des combinaisons, alors que certains auteurs situaient dans ce domaine les vibrations $\nu_s(CH_2)$ (2860 cm-1) et $\nu_s(CH_3)$ (2870 cm-1) (36-39).

Pour la molécule $Cl_3C-CH_2-CCl_3$ 11, aucune bande n'apparaît entre 2800 et 2900 cm-1 ; de plus, il n'y a aucune disparition de bandes dans le même domaine quand le groupement CH_2 de la molécule 5 est remplacé par CD_2 (5(D_2). Ces remarques confirment que la vibration de ce groupement n'est pas située dans ce domaine.

Le composé 11 présente seulement deux bandes à 2946 et 2986 cm^{-1} qui sont attribuées aux vibrations $\nu_s(CH_2)$ et $\nu_a(CH_2)$ respectivement d'après l'état de polarisation des bandes Raman correspondantes (respectivement polarisée et dépolarisée). L'extension de cette attribution aux autres composés est justifiée par la disparition de la bande à 2934 cm-1, en passant du composé 5 à sa modification isotopique 5 (D_5). Dans ces conditions, pour le composé 10, les fréquences 2933 et 2989 cm-1 peuvent être associées respectivement aux vibrations $\nu_s(CH_3)$ et $\nu_a(CH_3)$; ceci est confirmé par la disparition de la bande à 2918 cm-1 en passant de 5 à 5 (D_5), et par les données bibliographiques (11, 36, 40, 41) qui situent $\nu_a(CH_3)$ et $\nu_s(CH_3)$ dans le domaine 2930-2990 cm-1.

Pour les composés de type $Cl_3C-CH_2-CH_2-X$, compte-tenu de l'état de polarisation des bandes Raman, les vibrations $\nu_s(CH_2X)$ et $\nu_a(CH_2X)$ sont localisées respectivement dans les domaines 2975 et 2980 cm-1 (bandes polarisées) et 3015-3035 cm-1 (bandes dépolarisées) en accord avec les données de la littérature (36, 38, 40). Enfin la vibration ν (CH) du groupement -CHX- est aisément localisée entre 2980 et 3000 cm-1 (11).

Pour les composés à halogène secondaire ou tertiaire et pour les composés deutériés, les spectres présentent des massifs couvrant 30 à 40 cm-1 ; (indiqués par des accolades dans le tableau 6), cette complexité résulte certainement de la présence de deux ou trois conformères, ainsi que de l'accumulation des groupements méthyles pour un même conformère. Donc, pour ces molécules, les attributions du tableau 6 présentent certaines incertitudes.

Dans le domaine des vibrations de déformation des groupements CH_2 et CH_3 (tableau 7), les attributions dans la région 1370-1480 cm-1 sont assurées par un bon accord avec les propositions de la littérature (8, 34, 37, 38, 41 à 44), par l'absence de toutes les bandes pour le composé 5 (D_5), et de la bande à 1424 cm-1 pour le composé R (D_2). Remarquons que la présence du groupement CCl_3 a pour effet un abaissement des fréquences de la vibration $\delta(CH_2)$ par rapport à celles observées dans les alcanes et les chloroalcanes (1457 cm-1 pour le chloro-2-butane) (43).

Pour les fréquences de la région 1200-1360 cm^{-1}, il est difficile de faire une distinction nette en termes de vibrations de groupe, le motif $-CH_2-CX$

.../...

Tableau 7. Vibrations de déformation CH_2, CH_3, CD_2, CD_3 et d'élongation C-C (domaine 800-1500 cm^{-1})

4	5	5(D)	5(D_2)	5(D_5)	6	7	8	9	Vibrations
1455	1455	1452	1452	-	1468	1465	1480	1480	$\delta_a(CH_3)$ et $\delta'_s(CH_3)$
1440	1444	1444	1444	-	1434	1442	1448	1440	
1424*	1424*	1424*	-	-	1418*	1415*	1418	1417	$\delta(CH_2)$
1382	1382	1382	1382	-	1392	1386	1400	1400	$\delta_s(CH_3)$
					1375*	1372	1370	1370	
1362	1358	-	-	-			1352	1352	
1290*	1290*	-	-	-			1292	1288	$\delta(CHX) + \omega(CH_2)$
g_1, g_2	g_1, g_2								
1257 t	1232 t	-	-	-					
1328 t	1324 t	1325	-	-	1346 g	1340 g	-	-	
					1336 t	1330 t			$\omega(CH_2)$
1280*	1260*	1270	-	-			1270	1260	
g_1, g_2	g_1, g_2								
1212*	1188	-	-	-	1226*	1225*	1204	1192	$t(CH_2)$ ($+\delta(CHX)$)
-	-	-	1208	1208					$def(CD_2)$
-	-	1168	-	1196					$def(CDX)$ 5(D) ; $\delta_a(CD_3)$, 5(D_5)
-	-	-	1148	1148					$def(CD_2)$
-	-	-	-	1074					$\delta_s(CD_3)$
-	-	-	1080	1050					$def(CD_2)$
							1242	1238	ref.(44)
							1218	1208	
					1166	1165	1172	1150	
1116	1116	1096	1110	-					
1102	1100	1078	-	-	1122 t	1115 g	1066	1080	
					1110 g	1105 t			
1048*	1040*	1042	1048	1044	1062 g	1062 g	1048	1040	
					1045 t	1038 t			
1022	1008	§[a]	§[b]	§[c]	1020 g	1017*	1032	1020	
					1016 t				$\nu(C-C) + r(CH_3)$
							1014	1004	
					983 t	980 t			
					975 g	971 g	967*	963*	
927	926				946 t	947 t		950	
916	916				940 g	940 g			
g_1, g_2	g_1, g_2						936	937	
					908 t	908 t			
					902 g	902 g	902	897	
875 t	874 t								
					837 g	833 g			
					806 t	803 t			
							742	737	
				733					$r(CD_3)$

* bande large

§[a] 1008, 994, 970, 950, 930, 854; [b] 964, 938, 862, 823 ; [c] 1001, 996, 954, 936, 892, 876, 838 cm^{-1}.

def. : déformation.

participant dans son entier aux mouvements de déformations angulaires. Cependant, pour les composés à halogène secondaire (4 et 5), les spectres des molécules deutériées apportent les précisions suivantes :

- les fréquences 1325 et 1260-70 cm^{-1} sont essentiellement caractéristiques d'une déformation du groupement CH_2, puisqu'elles sont absentes pour les composés 5 (D_2) et 5 (D_5), mais présentes lorsque la deutériation est au niveau du carbone halogéné (R(D)) ;

- les fréquences situées vers 1360, 1230-1290 et 1190-1210 cm^{-1} correspondent à des mouvements plus complexes, puisqu'elles disparaissent dans les trois modifications isotopiques du composé 5.

Cette région 1200-1360 cm^{-1} permet une distinction des isomères de rotation, comme cela a déjà été montré pour le chloro-2-butane (43). Pour les composés 8 et 9, l'absence de bandes ver 1325 cm-1 met donc en évidence l'homogénéité conformationnelle de ces composés (présence de g_1, absence de t). Les deux fréquences vers 1210-20 et 1240 cm-1 sont caractéristiques d'un mouvement complexe du groupement t-butyle lié à un carbone (43, 45).

Pour les composés deutériés, dans la région 1050-1210 cm^{-1}, nous avons proposé (tableau 7) des attributions fondées sur la comparaison de leurs spectres :

- les fréquences 1148 et 1208 cm^{-1} se manifestent dans les spectres des deux composés 5 (D_2) et 5 (D_5) qui comportent chacun un groupement CD_2 ;

- les fréquences 1074 et 1197 cm^{-1} ne sont présentes que dans le spectre du composé 5 (D_5) qui est le seul à comporter un groupement CD_3 ;

- la forme et l'intensité relative des bandes 1080 et 1050 cm^{-1} dans les composés 5 (D_2) et 5 (D_5) étant comparables, il est vraisemblable qu'elles correspondent en grande partie à un même louvement de déformation angulaire de CD_2.

Pour confirmer ces attributions, les données de la littérature sont limitées aux points suivants :

- pour les mouvements $\delta(CD_3)$, les fréquences sont généralement situées dans la région 1050-1140 cm-1 (36, 40, 46), mais il y a désaccord quant à l'ordre des fréquences des mouvements δ_s ,δ'_s δ_a (36, 40, 46, 47).

- pour les mouvements $\delta(CD_2)$, la fréquence 1148 cm^{-1} des composés 5(D_2) et 5(D_5) correspond assez bien avec les fréquences 1124 et 1155 cm-1 de CH_3CD_2Cl et CD_3CD_2Cl (39), et 1035 cm-1 de CD_3CD_2Br (36).

- pour les composés non deutériés, dans la région 800-1170 cm^{-1}, il est difficile de séparer les mouvements ν(C-C) et r (CH_3) (rocking) qui sont généralement mélangés. Cependant, pour la vibration de fréquence 1040-60 cm-1 qui est pratiquement invariante dans tous les composés, deutériés ou non, nous proposons l'hypothèse d'une élongation ν(C-C) relativement pure et caractéristique du motif (CH_2-CCl_3). Le nombre de ces vibrations ν(C-C) et r (CH_3) (rock.) est aisément prévisible (par isomère de rotation) : cinq pour les composés de type Cl_3C-CH_2-CHX-CH_3, huit pour Cl_3C-CH_2-$CX(CH_3)_2$ et douze pour Cl_3C-CH_2-CHX-$C(CH_3)_3$. Pour la première série (4 et 5) dans la région considérée, nous observons six vibrations (en tenant compte du dédoublement conformationnel à 875/916 cm-1) ; l'une des bandes d'absorption doit donc correspondre à une vibration de combinaison. Pour la seconde série (6 et 7), nous observons sept couples de bandes, plus une bande commune aux deux isomères de rotation. Enfin, pour la dernière série (8 et 9), il y a douze bandes d'absorption en comptant les deux bandes situées à 1208-1242 cm-1.

Tableau 8. Vibrations d'élongation carbone-halogène ; vibrations du groupement $-CH_2-CCl_3$)
(domaine 500-800 cm^{-1})

4	5	5(D)	5(D_2)	5(D_5)	6	7	8	9	Vibrations
793 / 736	780 / 770	774*	780*	770*	765*	760*	805 / 785	802 / 780	$\nu'_s(CCl_3)$ / $\nu_a(CCl_3)$
717	700	704	659	654	708	708	716	702	$r(CH_2)+\nu_a(CCl_3)$
[illegible] t	632 t	617 t	618 t	588 t			686 g_1	652 g_1	ν(C-X) (S_{CH})
					632 t	620 t			ν (C-X) (T_{CHH})
653 / 642 g_2 / g_1	600 g_2 / 554 g_1	594	552	560					ν(C-X) (S'_{HH}) / ν(C-X) (S_{HH})
600*	550	542*	527*	518*	581 / 564 g	533 / 529 g	587	577	$\nu_s(CCl_3)$ / ν(C-X) (T_{HHH})

* bande large.

Le domaine 500-800 cm^{-1} (tableau 8) correspond aux mouvements ν(C-X) (C-X et C-Cl de CCl_3) et r (CH_2). Les bandes larges et intenses de fréquences 770-805 cm-1, 700-716 cm-1 et 550-587 cm-1 correspondent bien aux fréquences caractéristiques du groupement Cl_3C-CH_2 (48-50). Pour la région 770-830 cm-1, la bande située à la fréquence la plus élevée est généralement polarisée en diffusion et l'autre est dépolarisée (par exemple, pour $Cl_3C-CH_2-CH_2-Cl$, 826 (p) et 800 cm-1 (dp) ; ces deux bandes sont généralement attribuées respectivement aux vibrations ν'_s(C-Cl) et ν_a(C-Cl) du groupement $-CCl_3$; elles correspondent à la levée de dégénérescence de la vibration correspondante de type E du chloroforme (772 cm-1). La bande d'absorption située à 700-716 cm-1 est nettement déplacée vers de plus faibles fréquences pour les composés $\underline{5}(D_2)$ et $\underline{5}(D_5)$; elle correspond donc très vraisemblablement au mouvement r (CH_2) (rocking) couplé à l'élongation C-Cl du groupement CCl_3. Enfin, pour la bande située à 550-587 cm-1, elle est raisonnablement attribuée à la vibration ν_s(C-Cl) de CCl_3 (très polarisée en Raman) ; mais la fréquence de cette vibration étant très sensible à la nature de l'halogène X et à la deutériation (principalement celle du groupement CH_2), on peut affirmer que ces élongations symétriques du groupement $-CCl_3$ s'accompagnent de mouvements de déformation du reste de la molécule. Ces différentes attributions seront confirmées par les calculs de fréquence des molécules $Cl_3C-CH_2-CH_2-X$.

Les attributions des vibrations d'élongation C-X ont déjà été considérées dans le paragraphe précédent (tableau 5) ; cependant, pour les composés $\underline{8}$ et $\underline{9}$, remarquons l'absence de bandes d'absorption pour l'isomère de rotation $\underline{t}$ dont les fréquences devraient être respectivement situées vers 750 cm-1 et 690 cm-1 (conformères S_{CC}) (32, 44, 45).

Pour le domaine 400-50 cm^{-1}, seuls les spectres Raman ont été mesurés sur les liquides purs à 25°C ; il n'est donc pas possible d'attribuer les fréquences propres à chaque conformère. A l'exception des composés $\underline{1}$ et $\underline{2}$, pour lesquels des calculs de fréquence de vibration ont été effectués (cf. paragraphe I-B), il est difficile de faire des propositions complètes quant aux fréquences de vibration situées dans ce domaine, et correspondant à des mouvements de déformation du squelette et du groupement CCl_3. Pour celui-ci, les propositions effectuées antérieurement (46, 50, 51) sont contradictoires ; nos calculs de champ de force montreront dans quelle mesure l'approximation de vibration de groupe est valable.

Il reste à déterminer six vibrations pour le groupement CCl_3(δ_s, δ'_s, δ_a, $r_{/\!/}$ et $r_\perp$) et les fréquences correspondant aux mouvements de déformation (CCC) et (CCX).

Etant donné la complexité des spectres (longueur de chaîne croissante, nombre d'isomères), il n'est pas possible, par simple comparaison, d'effectuer une attribution générale en termes de vibrations de groupe. Cependant, malgré sa fréquence variable, la bande très intense et très polarisée ($0 \leq \rho_p < 0.05$) de la région 360-440 cm-1 peut être attribuée à $\delta_s(CCl_3)$. De même, la bande d'intensité moyenne, dépolarisée en Raman et située entre 75 et 90 cm-1 correspond probablement à la torsion (CCl_3-CH_2).

En conclusion, cette étude a mis en évidence, pour toute une série de composés, les possibilités et les limites d'identification des spectres des conformères, et d'attribution des fréquences fondamentales. Les résultats obtenus constituent la base indispensable à l'étude ultérieure des équilibres conformationnels.

3) - PARTIE EXPERIMENTALE

Spectromètres infra-rouge :

Les spectres ont été obtenus sur les appareils Perkin-Elmer, modèles 125 et 225, avec un programme de fente 5. Pour les spectres des composés en solution, nous avons utilisé des cellules en KBr (50 à 260 µ) et une cellule en iodure de césium (à pas variable), les concentrations étant de l'ordre de 0,2 moles l^{-1}. Pour les produits purs, nous nous sommes servis d'une cellule en AgCl (25 µ) maintenue sous un vide de 0,1 mm/Hg.

Spectromètre Raman :

Les spectres Raman ont été enregistrés sur un appareil Coderg pH 1*, équipé de réseaux de 1200 t/mn ; la largeur spectrale des fentes était de 2 à 4 cm^{-1}. Les échantillons étaient placés dans des cuves parallépipédiques de 0,3 ml. L'excitation était obtenue par la raie 6328 A d'un laser He-Ne Spectraphysics 125, de puissance utile de 50 mW environ. L'état de polarisation des raies Raman a été évalué par une méthode déjà décrite (52).

Dispositif de cristallisation : (cf. figure)

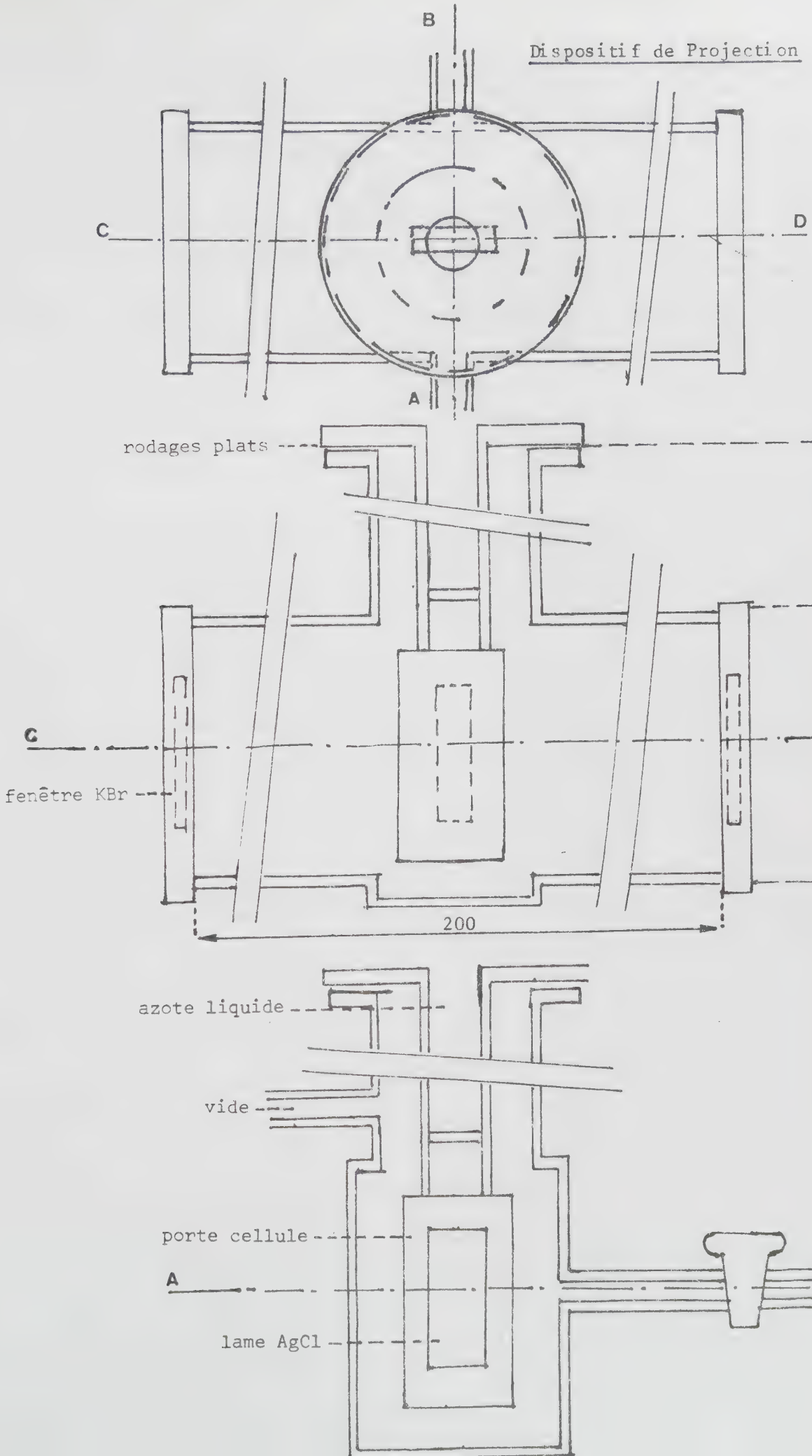
La cristallisation des produits a été effectuée dans un appareil** qui permet l'arrivée des vapeurs du produit étudié sur une lame en chlorure d'argent refroidie à la température de l'azote liquide. L'appareil, réalisé en verre, est muni de deux fenêtres en KBr placées sur le trajet du rayon lumineux. Une partie centrale creuse, raccordée au reste de l'appareil par un rodage plat, forme plongeant et peut être remplie avec un liquide réfrigérant (de l'azote liquide par exemple). Par l'intermédiaire d'un joint verre-métal, l'extrémité du plongeant est soudée à une pièce métallique plane évidée, sur laquelle est collée la lame de chlorure d'argent. Celle-ci peut être orientée par rotation du plongeant, l'étanchéité étant assurée par le rodage plat. Il est important que les vapeurs projetées sur la lame ne contiennent pas de gouttelettes de liquide. Nous avons, en effet, observé que les chances de cristallisation d'un isomère étaient d'autant plus nombreuses que la vaporisation du liquide était plus complète. C'est pourquoi, il est très difficile de cristalliser un composé huileux. Nous avons placé sous vide (1 mm Hg) le dispositif de distillation et le reste de l'appareil, avant refroidissement de la lame. Lorsqu'elle est suffisamment refroidie, la lame est ensuite placée à la canule

---

* Nous remercions Monsieur le Professeur Gaufrès d'avoir collaboré à ce travail.

** Nous remercions Monsieur G. Lucazeau d'avoir bien voulu nous donner les plans de ces appareils.

Dispositif de Projection



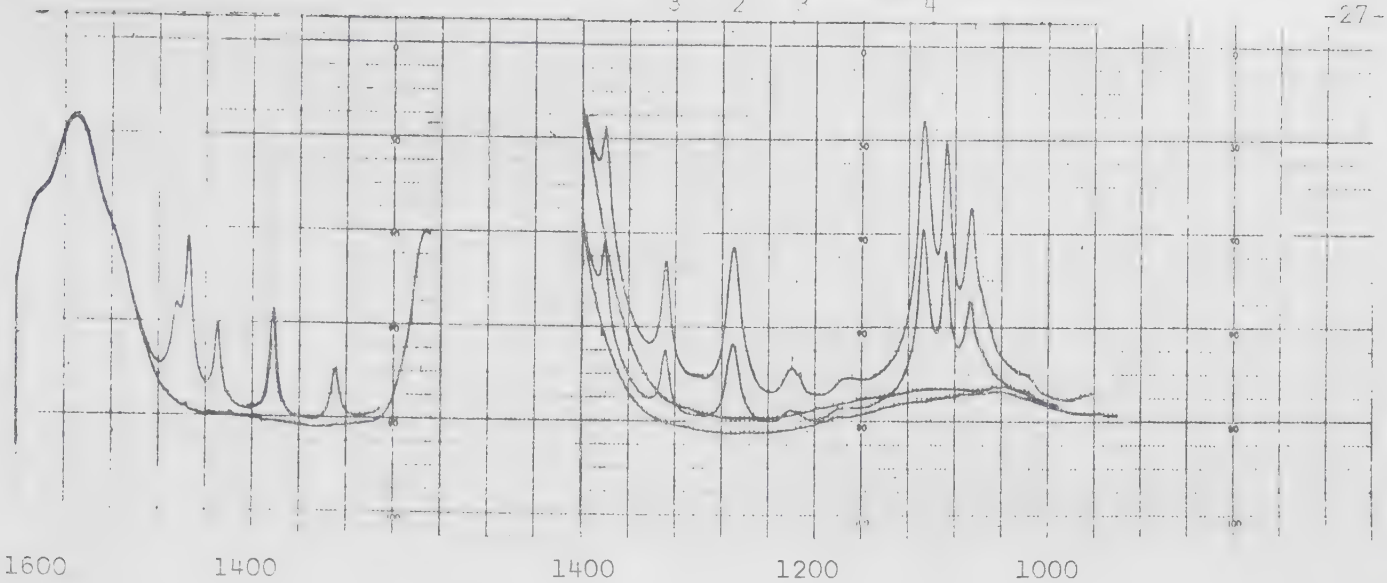
des va

d'arrivée des vapeurs. Celles-ci sont projetées pendant un temps très court et se condensent sur la lame. Si l'épaisseur du film solide obtenu n'est pas suffisante, l'opération est répétée plusieurs fois. Par rotation du plongeant, la lame est disposée perpendiculairement au faisceau infra-rouge. Dès projection, le spectre du composé est enregistré. Pour les produits étudiés, le solide obtenu par cette trempe a toujours été un verre. Les spectres sont ensuite effectués régulièrement au cours du réchauffement lent et continu . L'état vitreux étant métastable, les spectres se modifient continuellement (élargissements des bandes, déplacements de fréquences). Quand la cristallisation se produit à des températures variables d'un composé à l'autre (de -100° à -40°C) les bandes d'absorption s'affinent et s'intensifient très rapidement. On opère alors une nouvelle trempe en refroidissant la lame avec de l'azote liquide, pour conserver cet état stable de solide cristallisé.

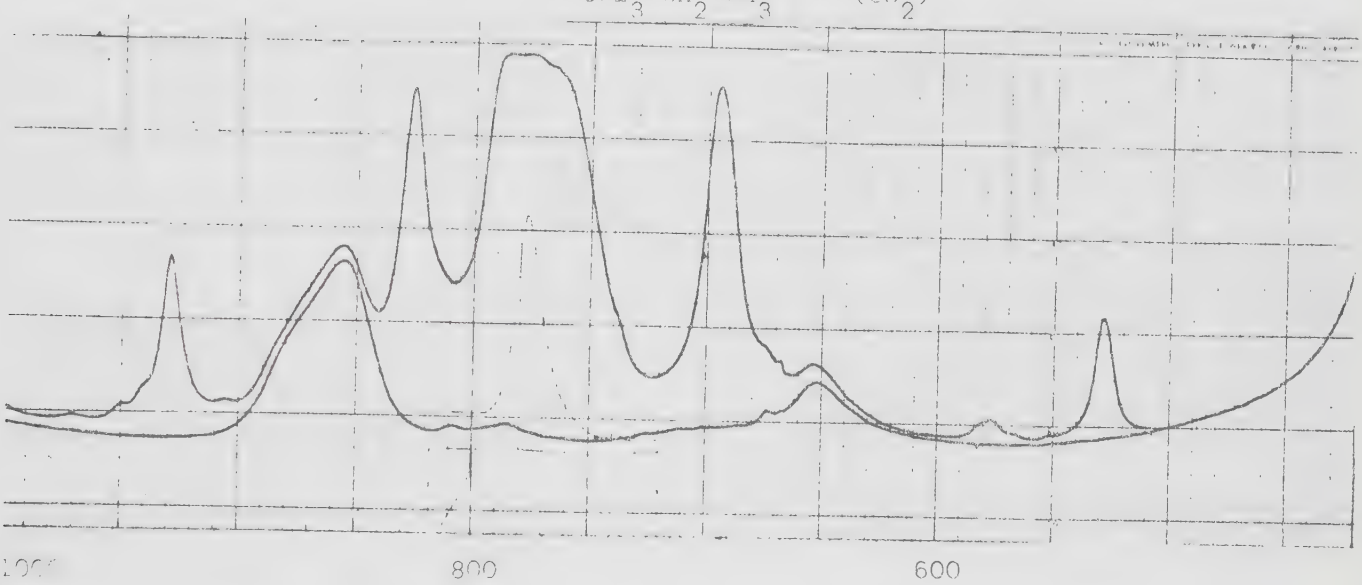
°

° °

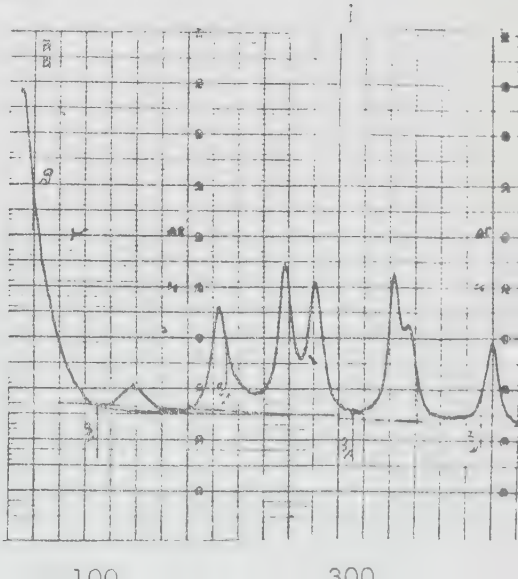
$CCl_3-CH_2-CH_3$ (CCl_4)



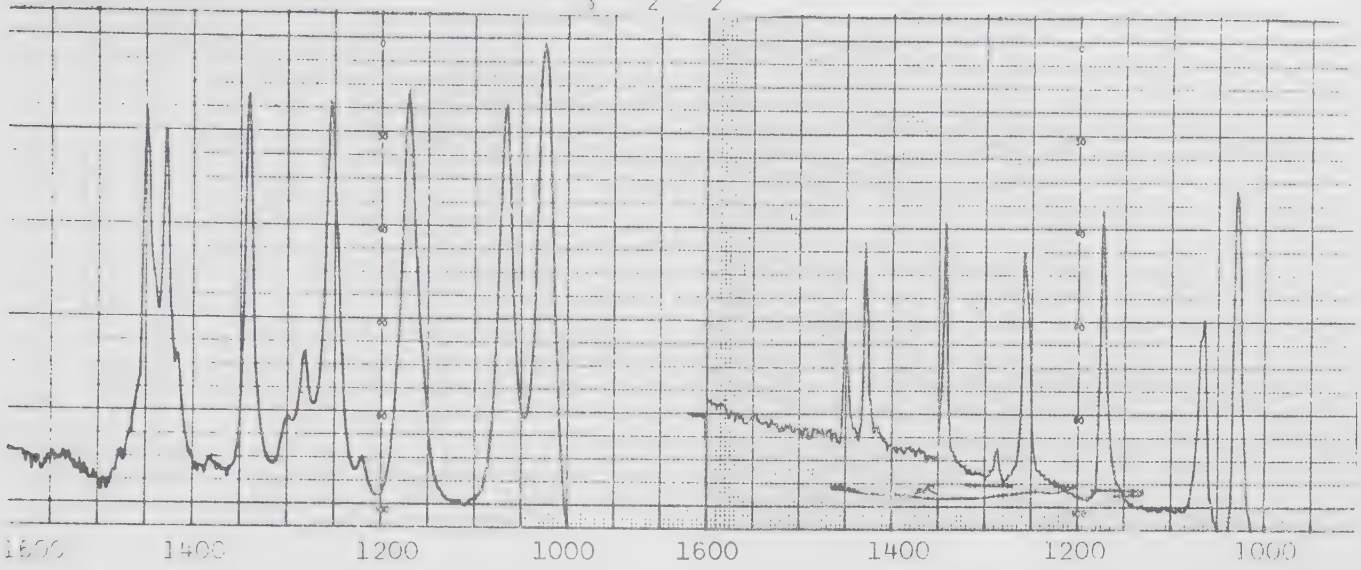
$CCl_3-CH_2-CH_3$ (CS_2)



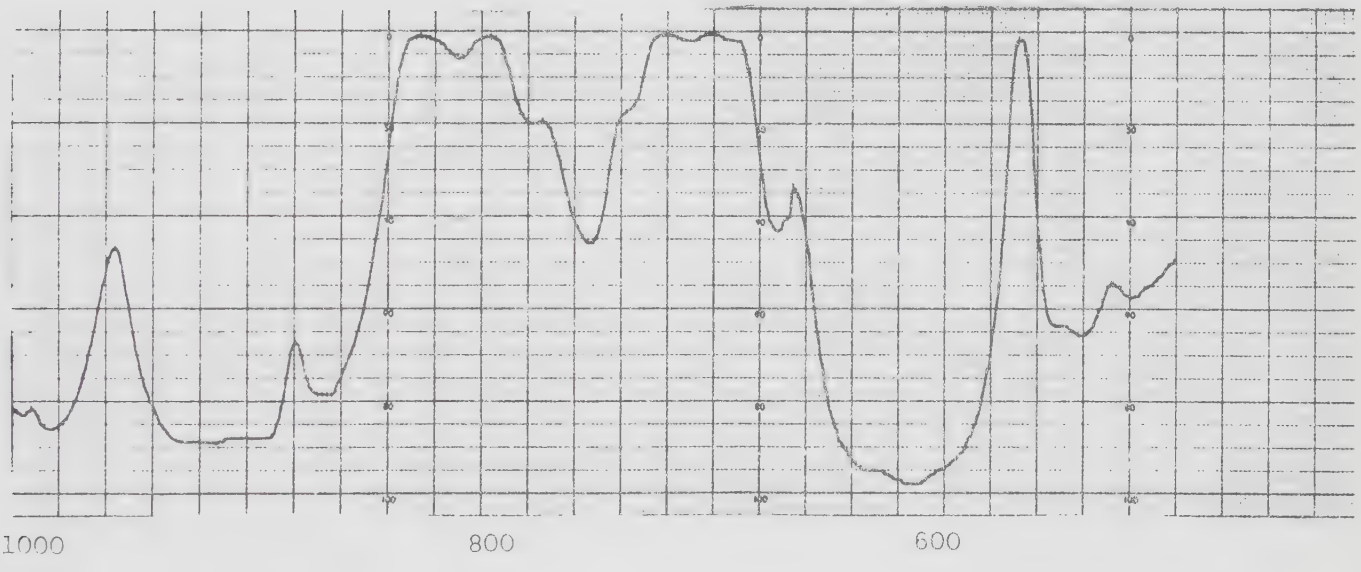
$CCl_3-CH_2-CH_3$ (RAMAN)



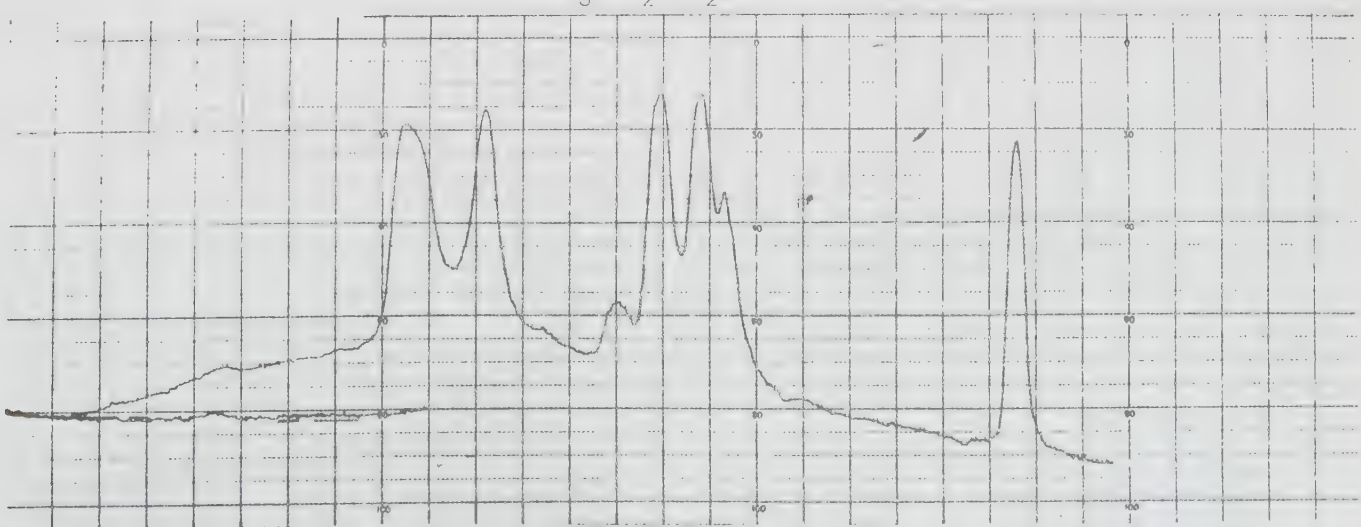
(liquide pur) $CCl_3-CH_2-CH_2Cl$ (cristaux)



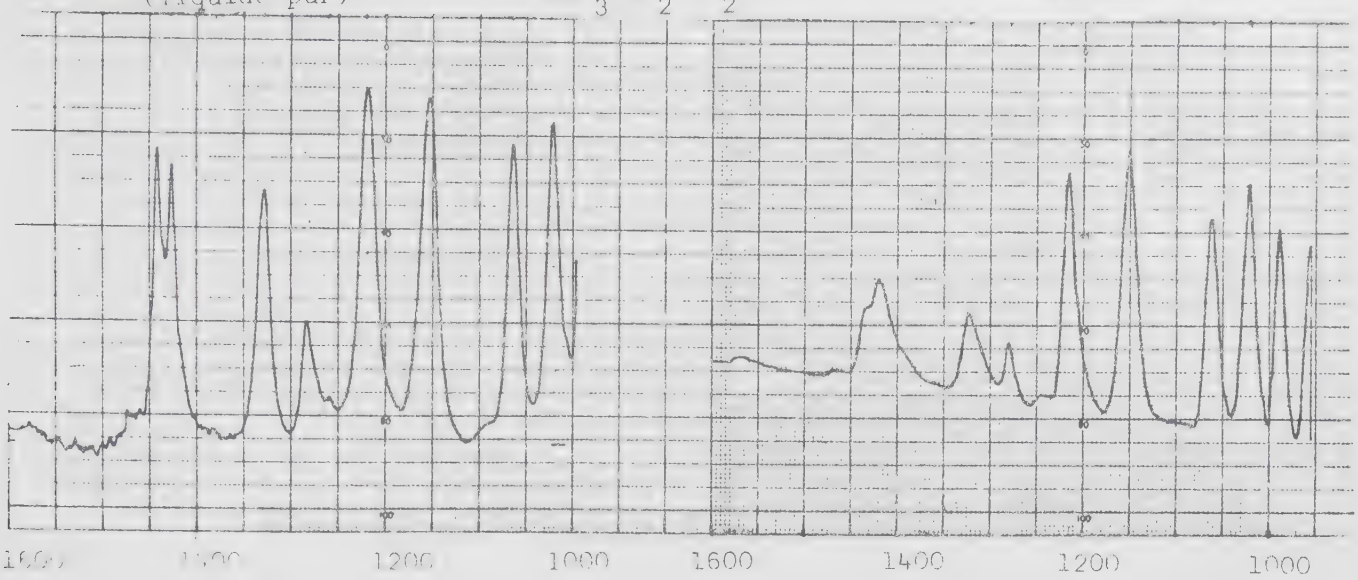
$CCl_3-CH_2-CH_2Cl$ (liquide pur)



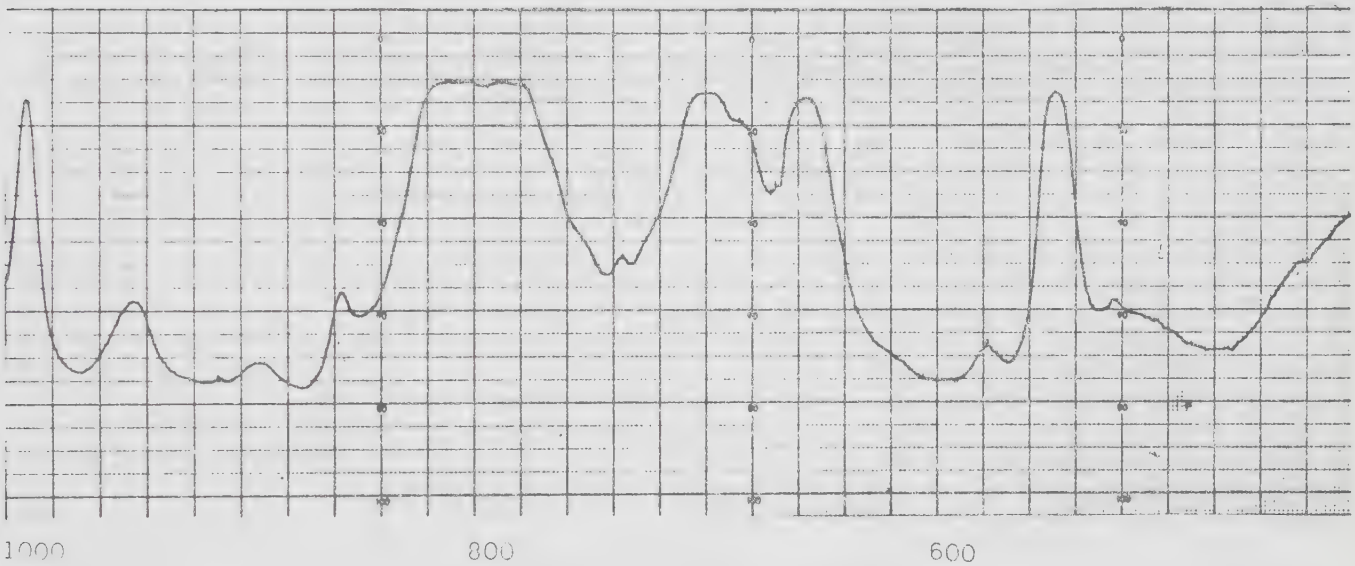
$CCl_3-CH_2-CH_2Cl$ (cristaux)



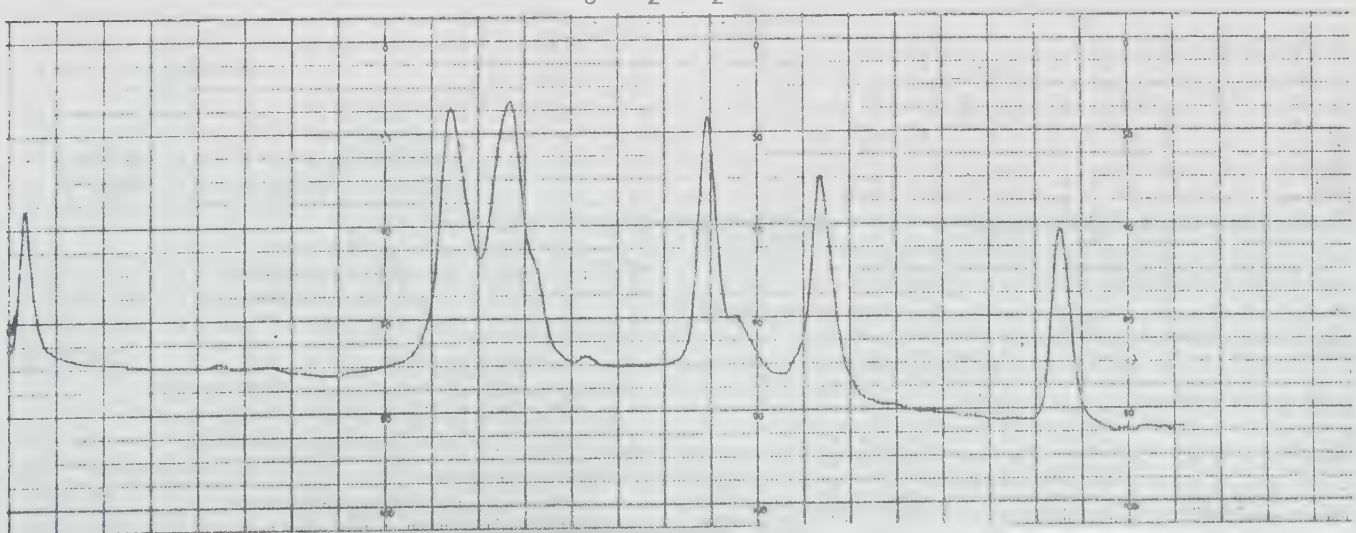
(liquide pur) $CCl_3-CH_2-CH_2Br$ (cristaux)



$CCl_3-CH_2-CH_2Br$ (liquide pur)



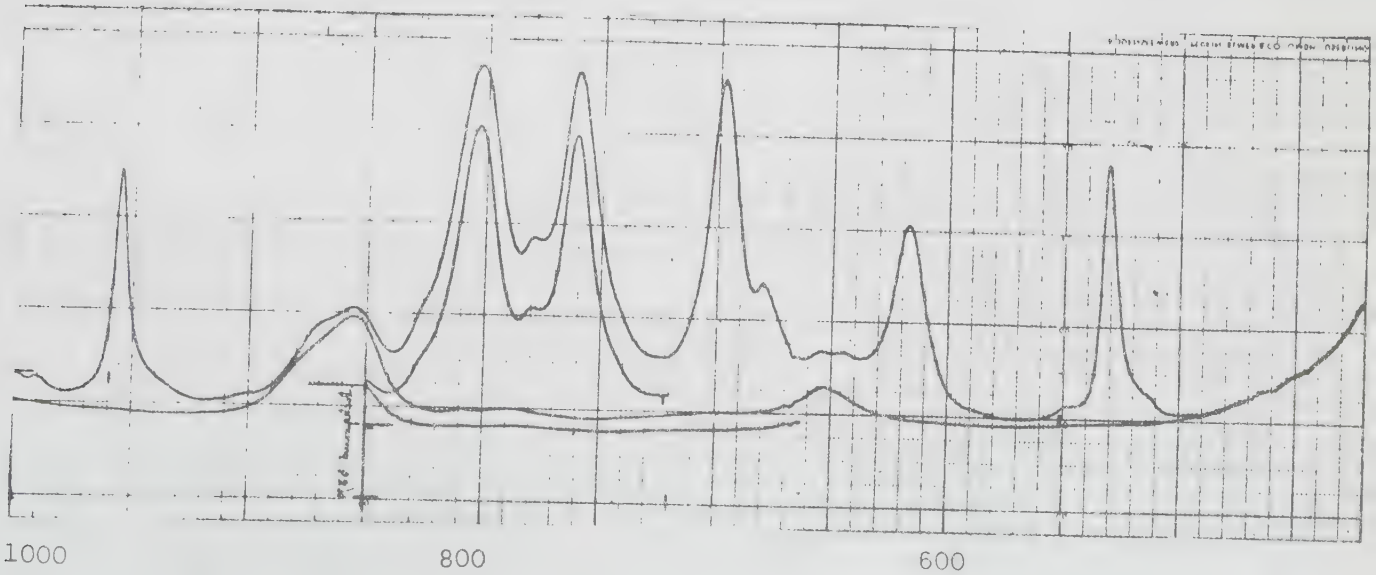
$CCl_3-CH_2-CH_2Br$ (cristaux)



$CCl_3-CH_2-CH_2I$ (CCl_4)

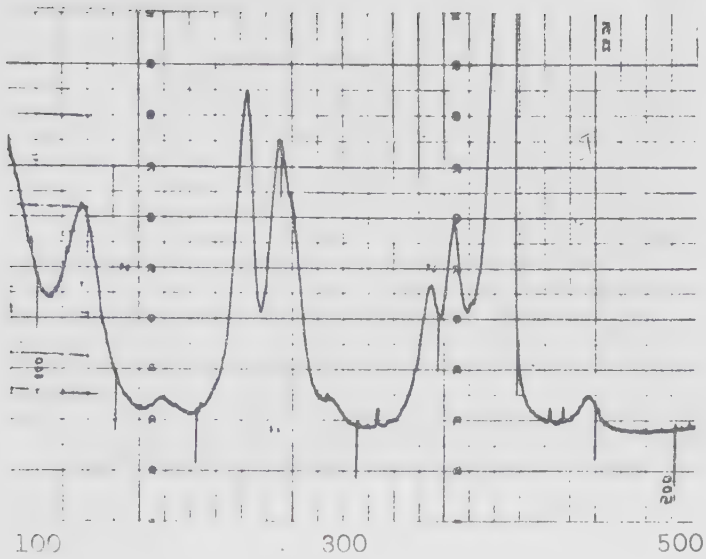
1600 1400 1200 1300 1200

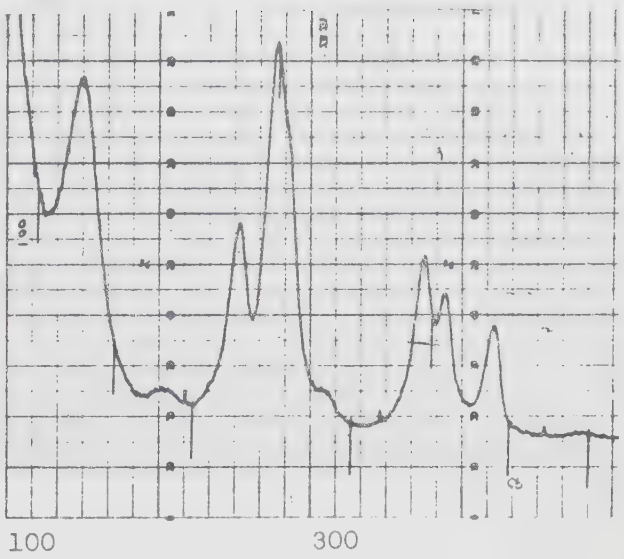
$CCl_3-CH_2-CH_2I$ (CS_2)



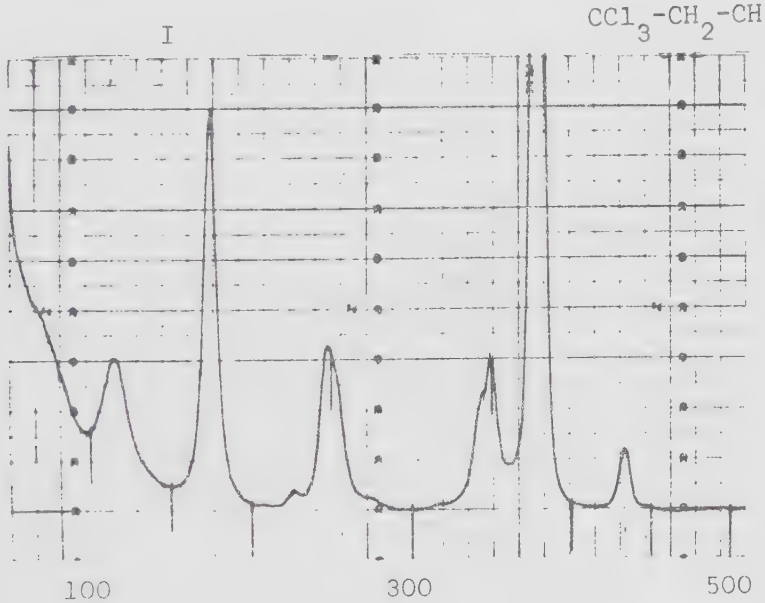
1000 800 600

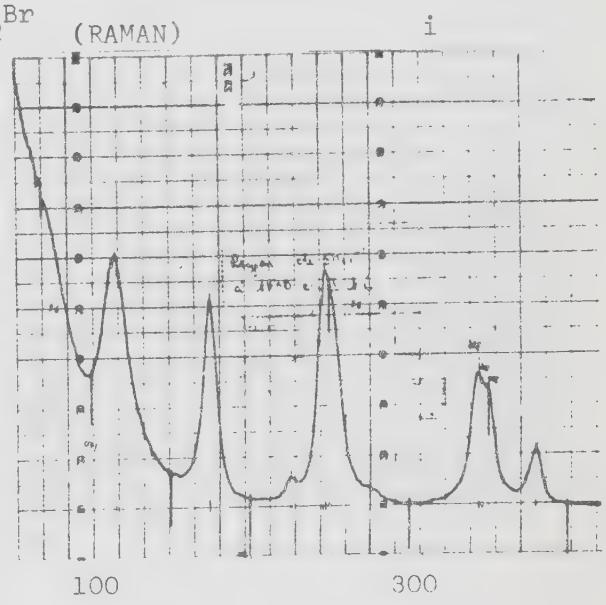
$CCl_3-CH_2-CH_2Cl$ (RAMAN)



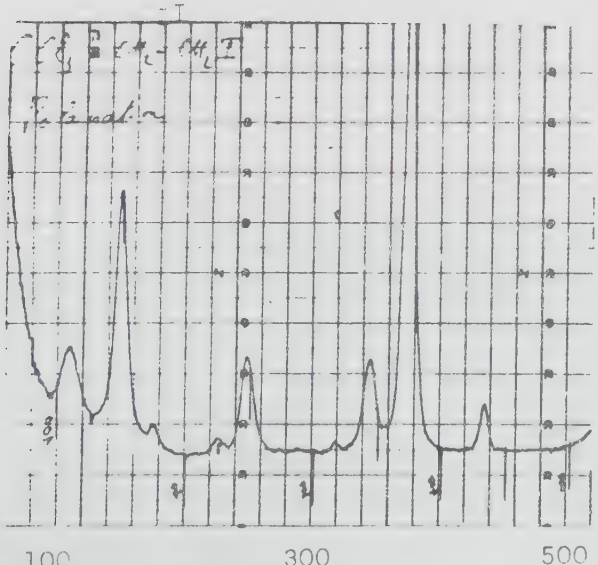


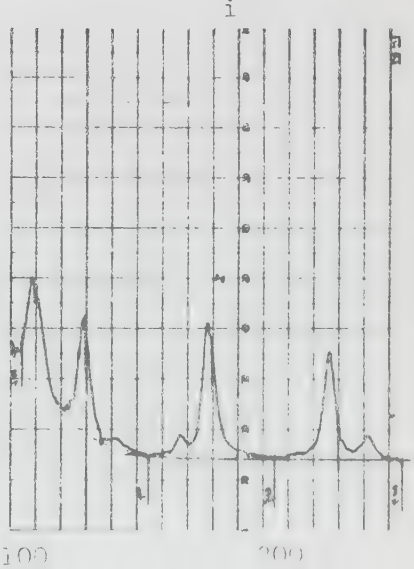
$CCl_3-CH_2-CH_2Br$ (RAMAN)



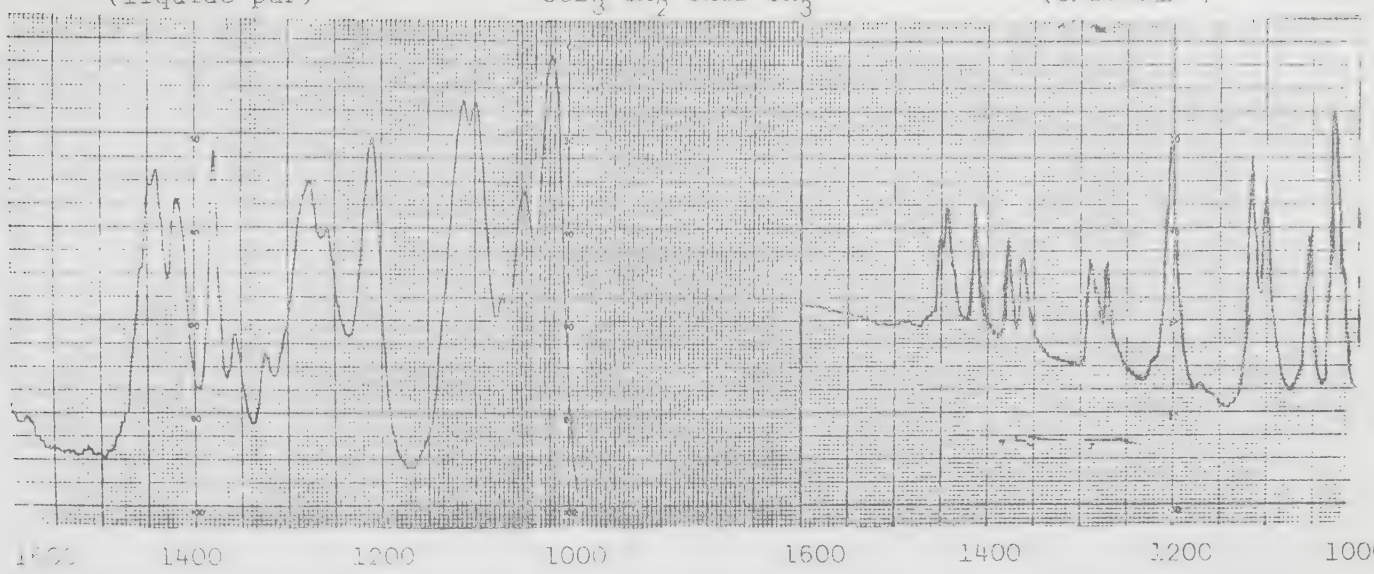


$CCl_3-CH_2-CH_2I$ (RAMAN)

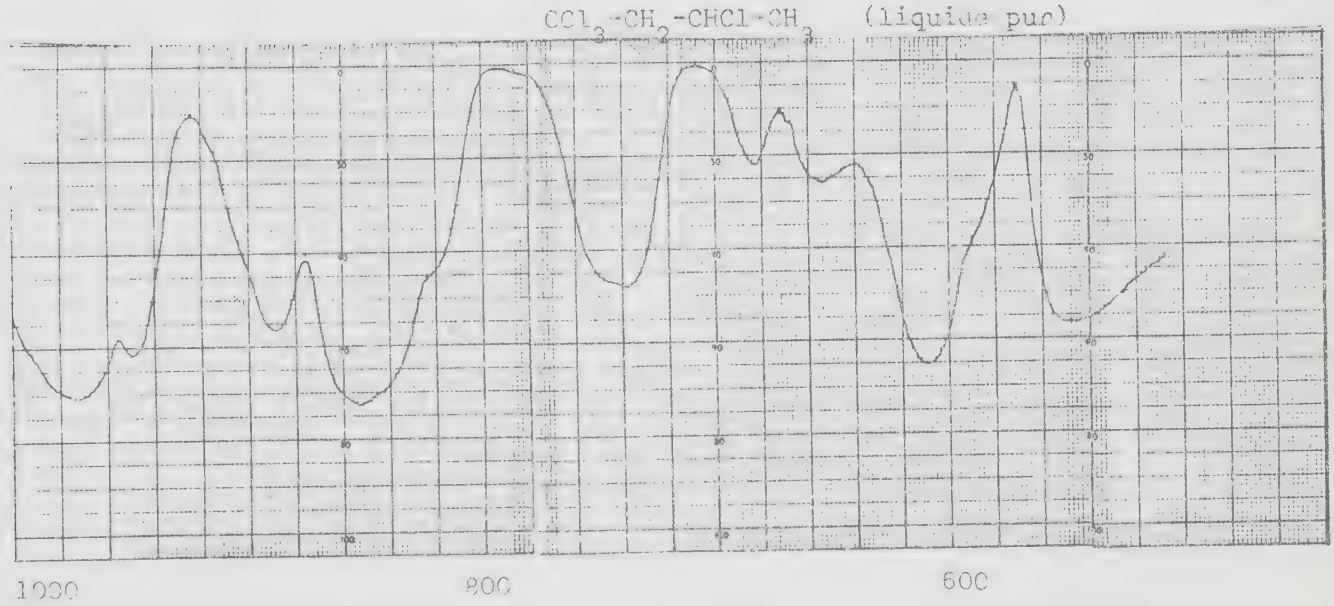




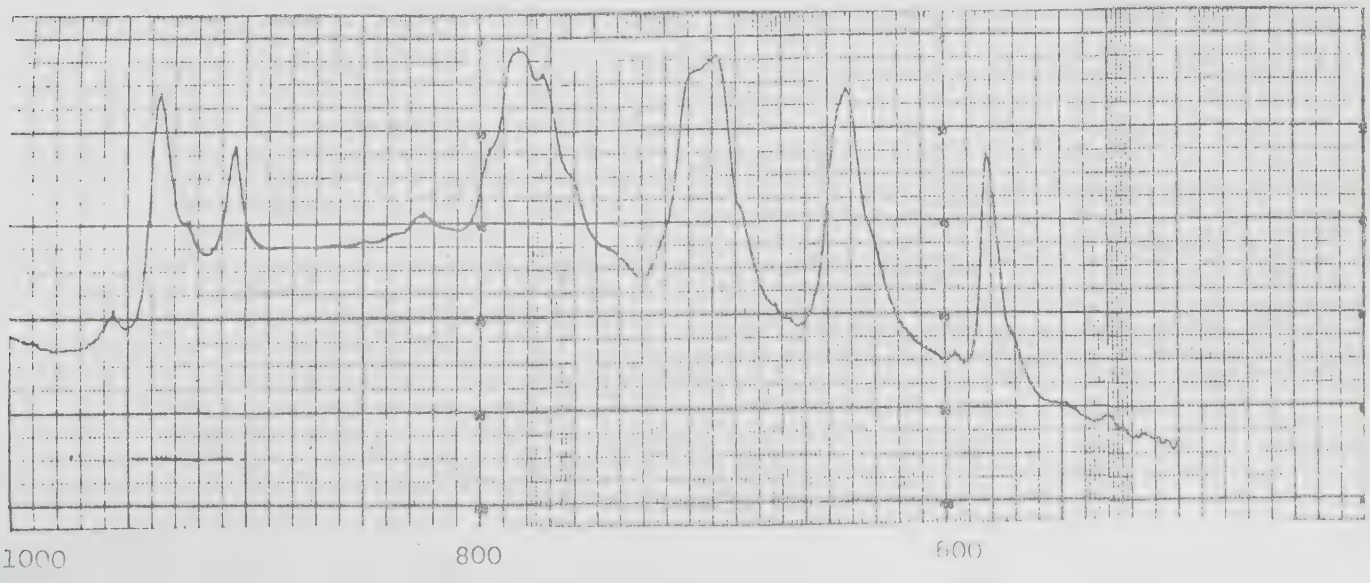
(liquide pur) $CCl_3-CH_2-CHCl-CH_3$ (cristaux)

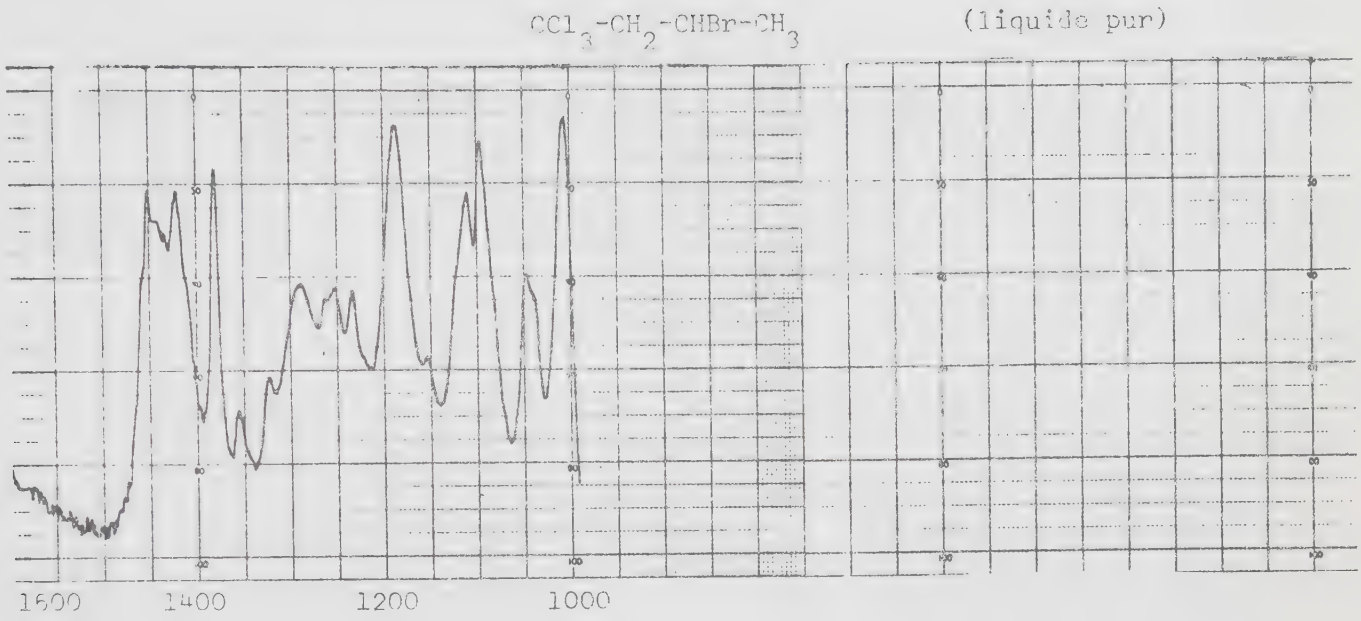


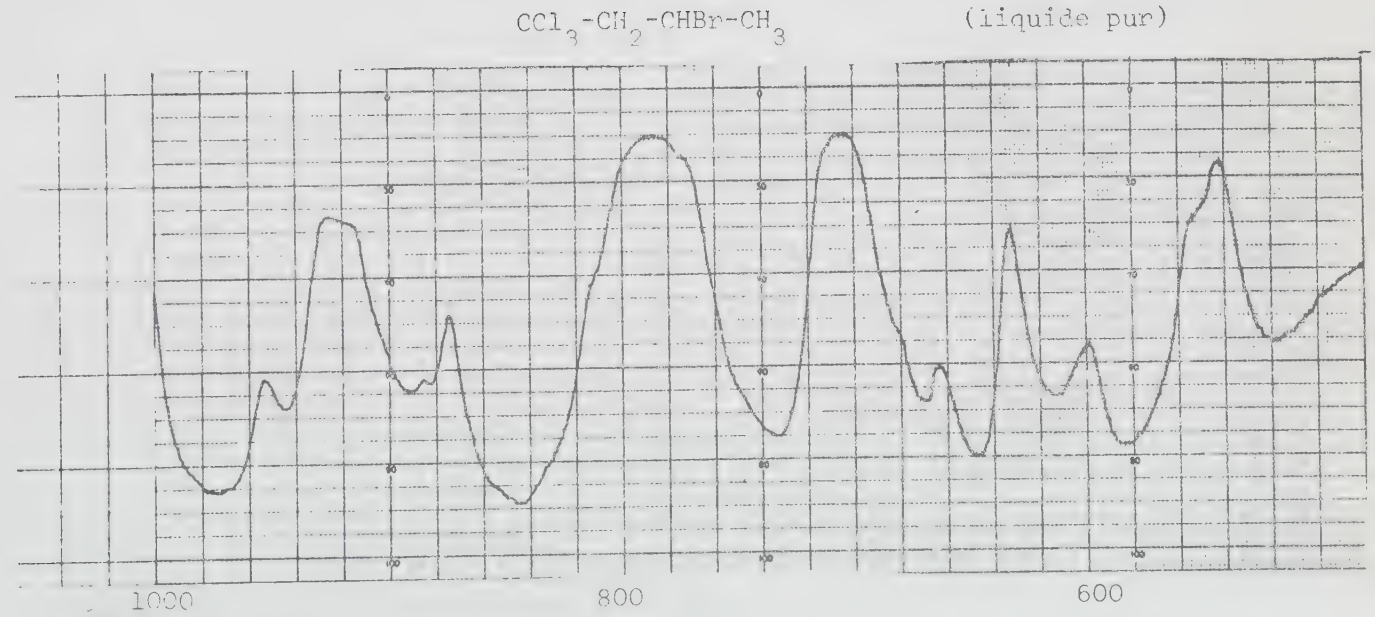
$CCl_3-CH_2-CHCl-CH_3$ (liquide pur)



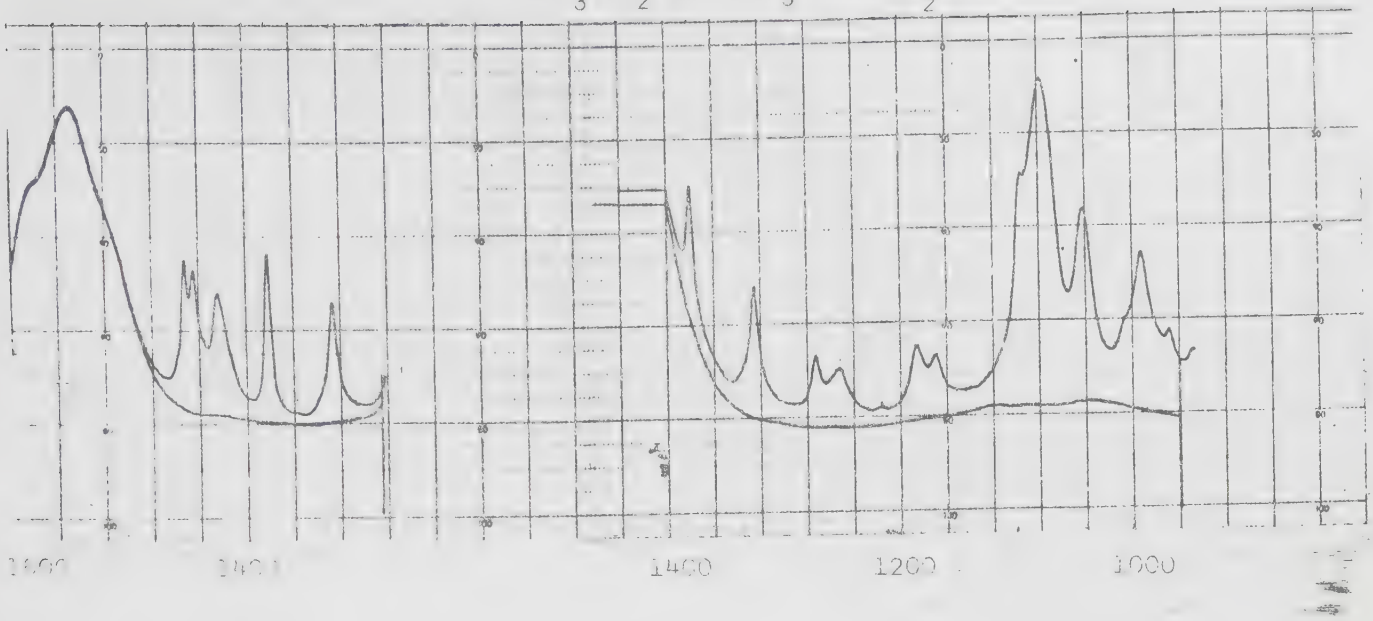
$CCl_3-CH_2-CHCl-CH_3$ (cristaux)



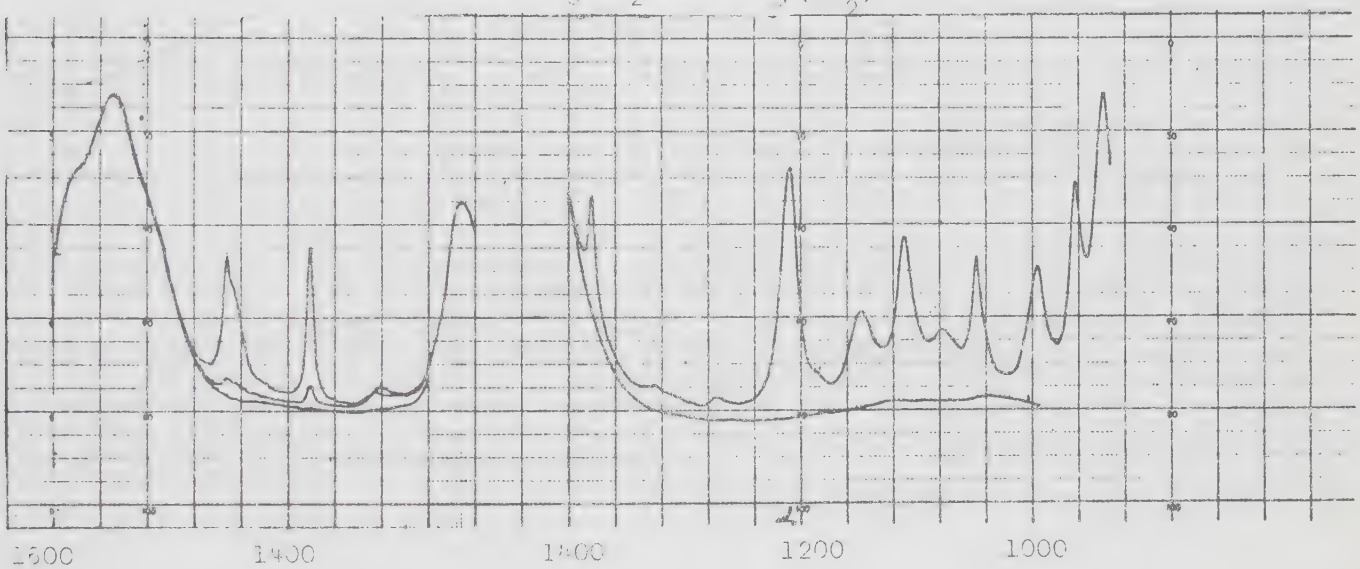

$CCl_3-CH_2-CHBr-CH_3$
(liquide pur)
1600
1400
1200
1000


$CCl_3-CH_2-CHBr-CH_3$
(liquide pur)
1000
800
600

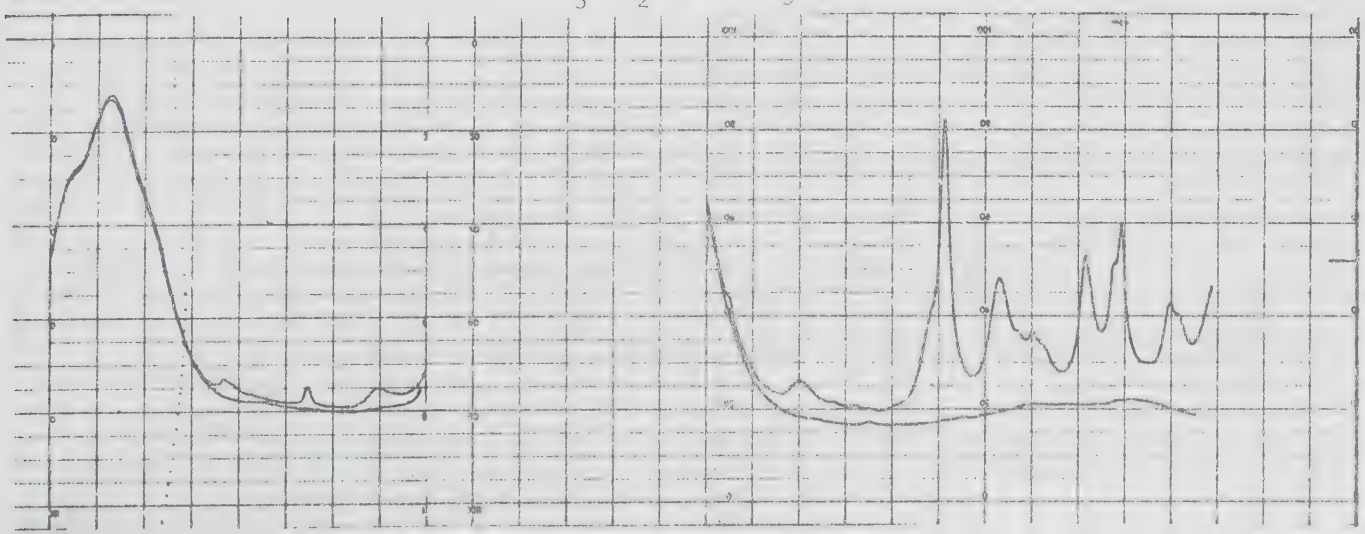
$CCl_3-CH_2-CDBr-CH_3$ (CS_2)



$CCl_3-CD_2-CHBr-CH_3$ (CS_2)

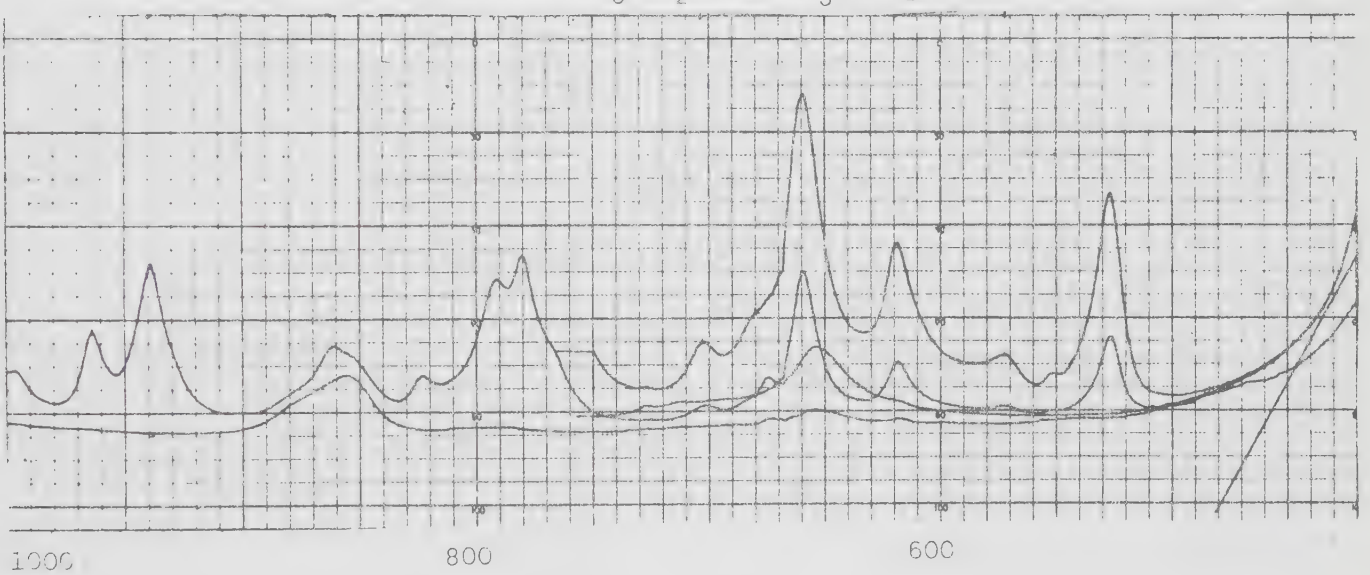


$CCl_3-CD_2-CHBr-CD_3$ (CS_2)

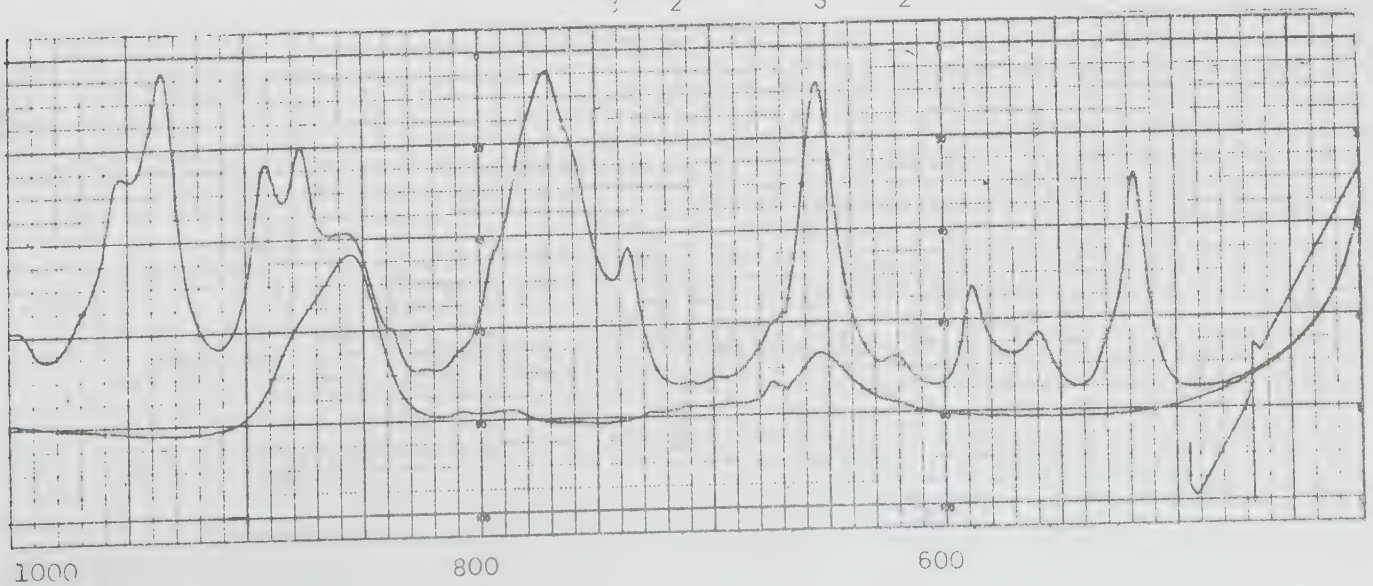


CCl_3-CH_2-$CDBr$-CH_3 (CS_2)

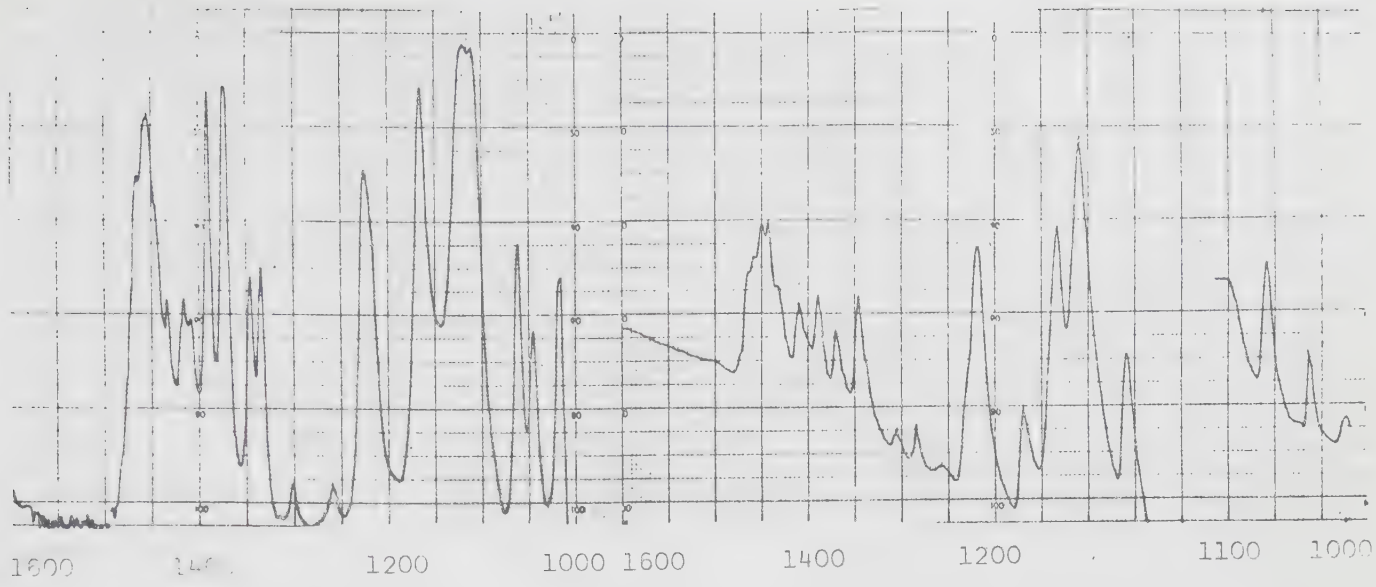
CCl_3-CD_2-$CHBr$-CH_3 (CS_2)



CCl_3-CD_2-$CHBr$-CD_3 (CS_2)

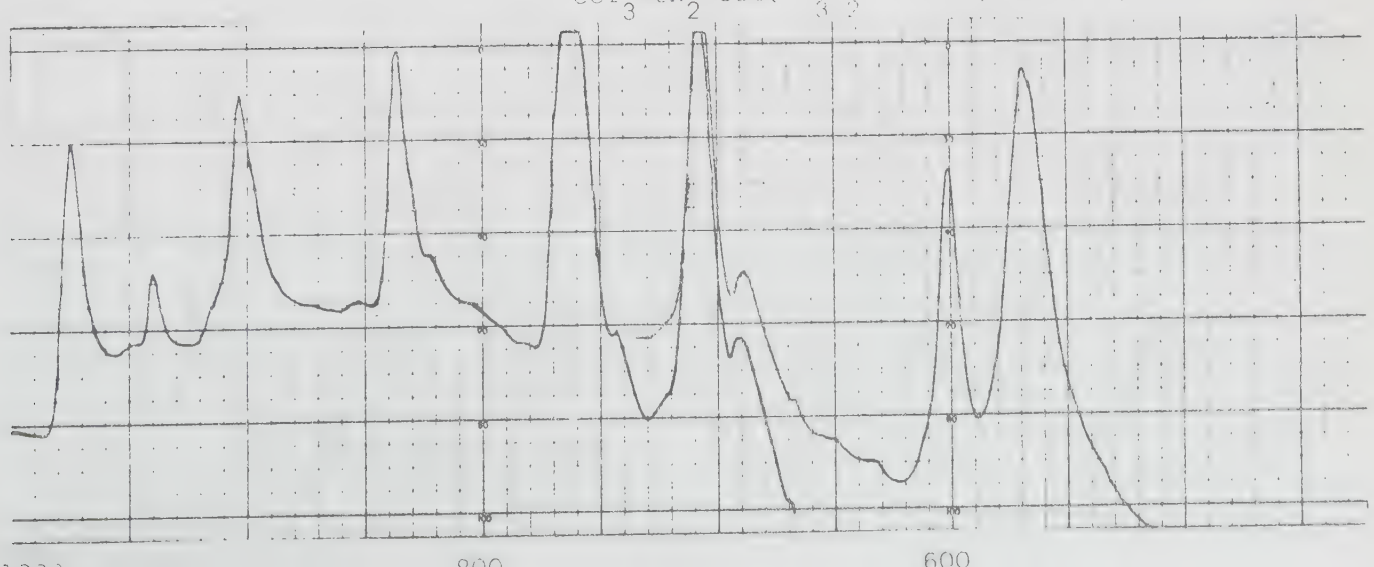


(liquide pur) $CCl_3-CH_2-CCl(CH_3)_2$ (cristaux)

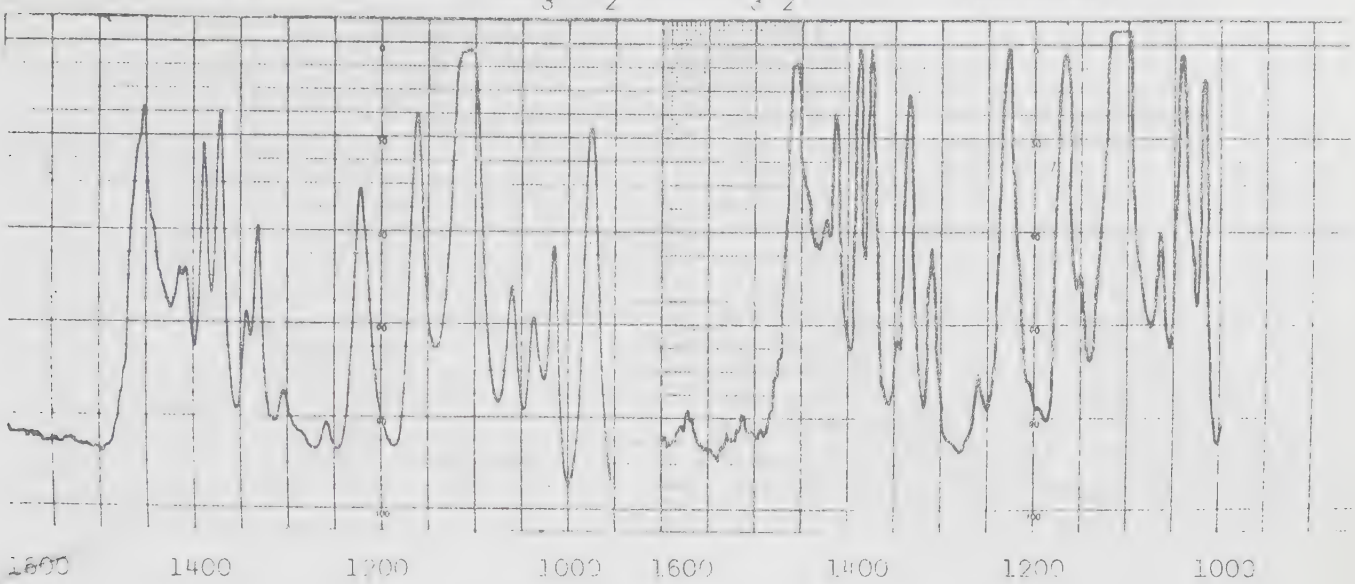


$CCl_3-CH_2-CCl(CH_3)_2$ (liquide pur)

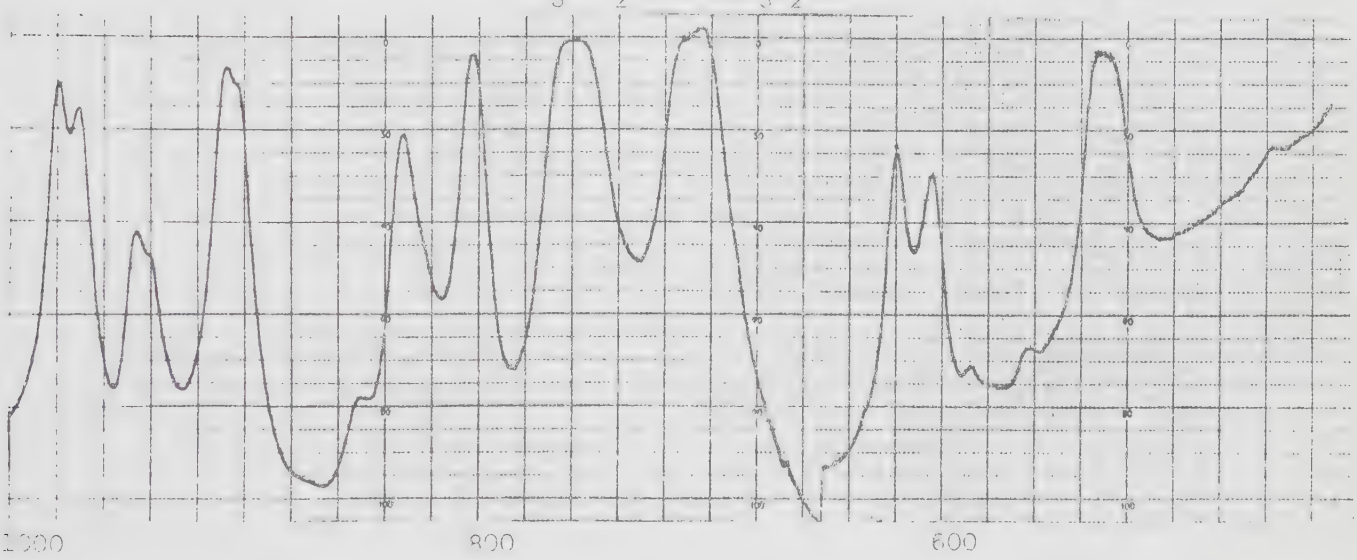
$CCl_3-CH_2-CCl(CH_3)_2$ (cristaux)



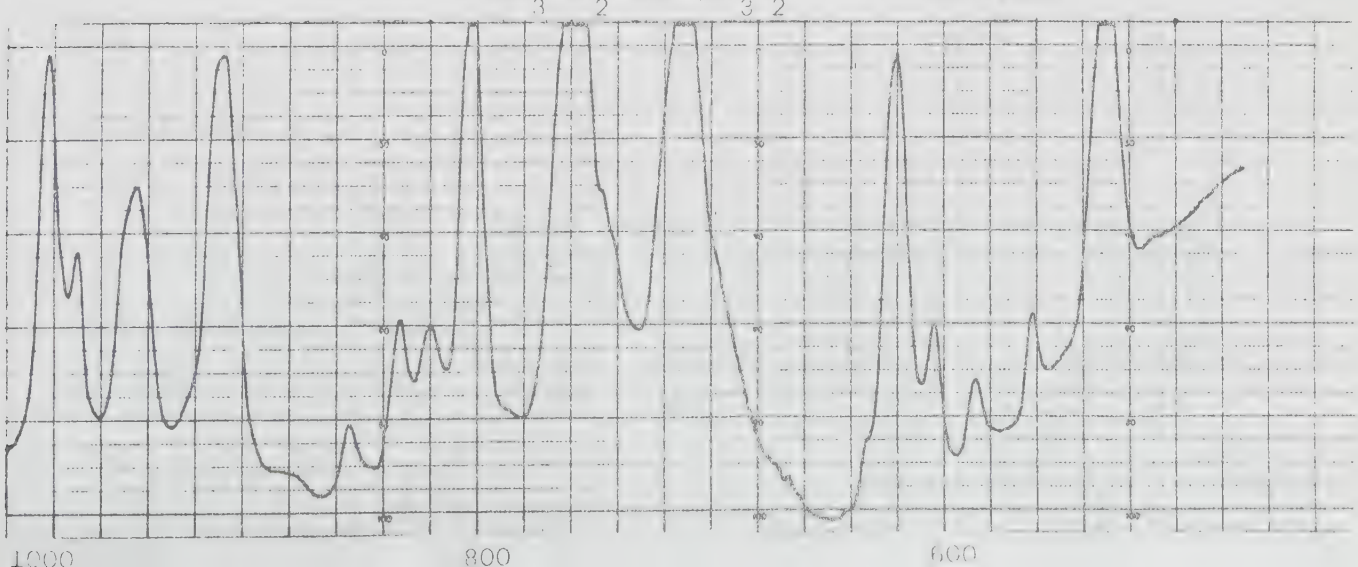
(liquide pur) $CCl_3-CH_2-CBr-(CH_3)_2$ (cristaux)



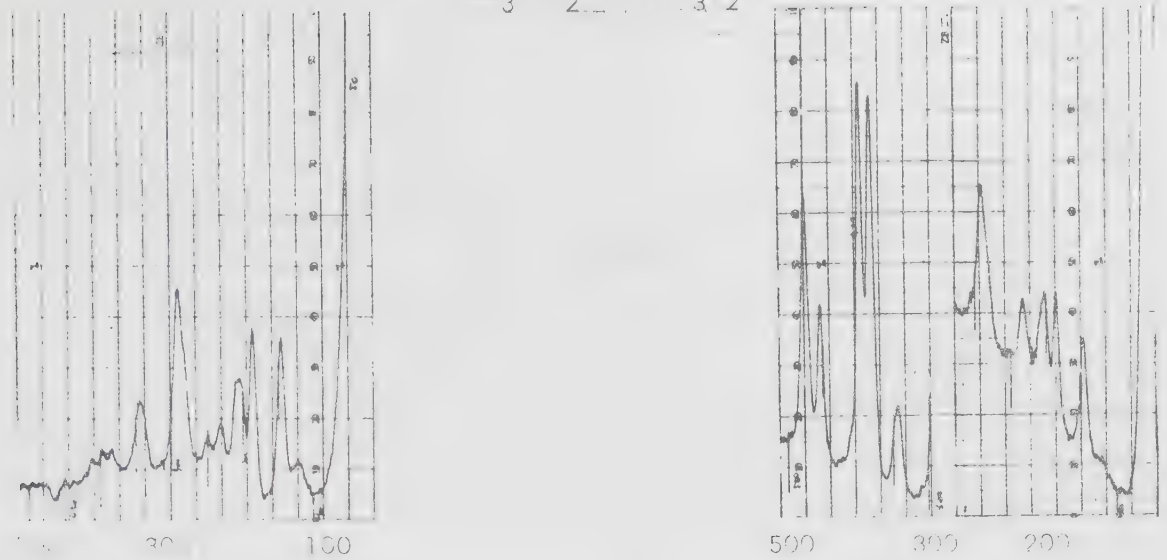
$CCl_3-CH_2-CBr-(CH_3)_2$ (liquide pur)



$CCl_3-CH_2-CBr-(CH_3)_2$ (cristaux)

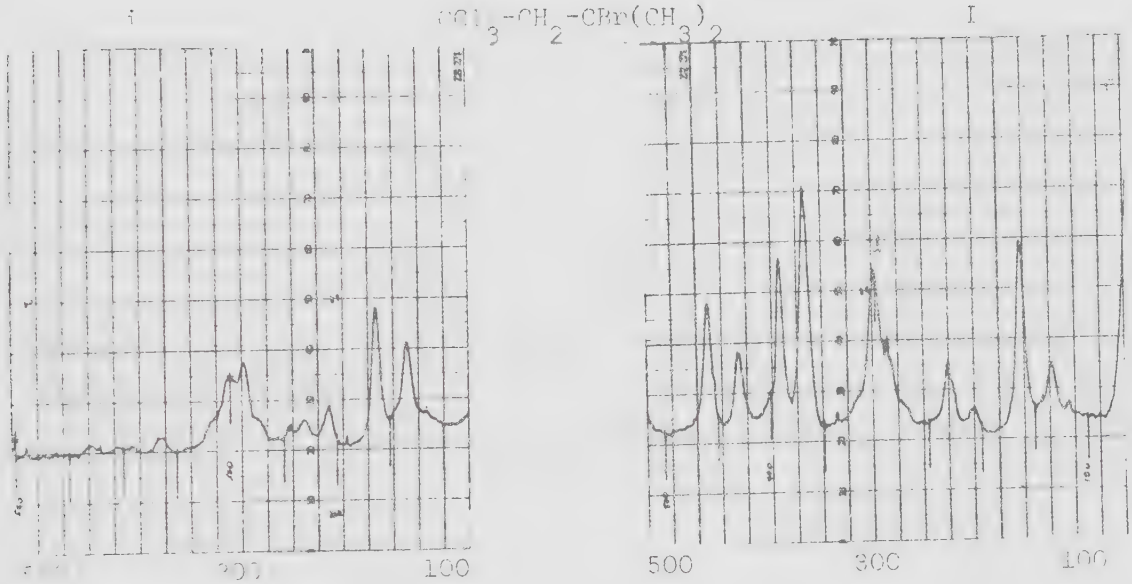


$CCl_3-CH_2-CCl(CH_3)_2$



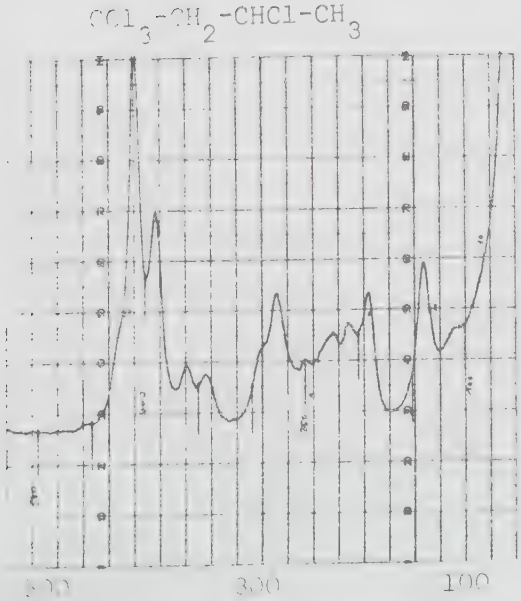
(RAMAN)

$CCl_3-CH_2-CBr(CH_3)_2$

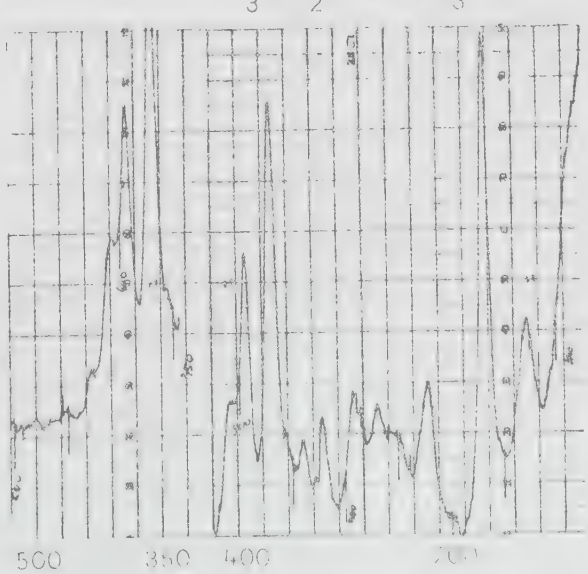


(RAMAN)

$CCl_3-CH_2-CHCl-CH_3$

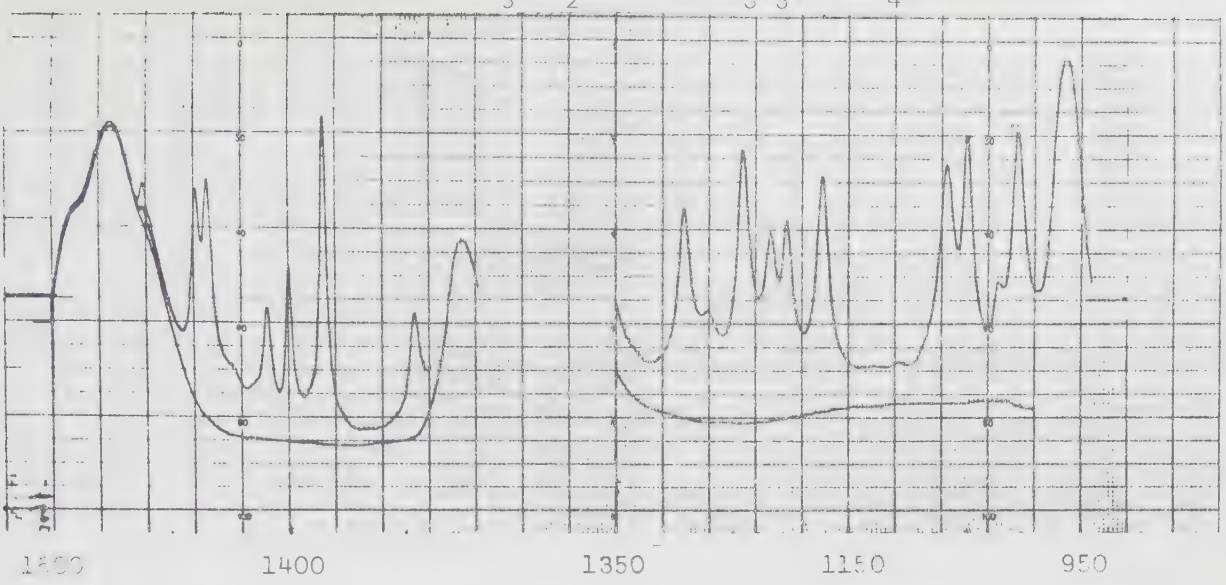


$CCl_3-CH_2-CHBr-CH_3$

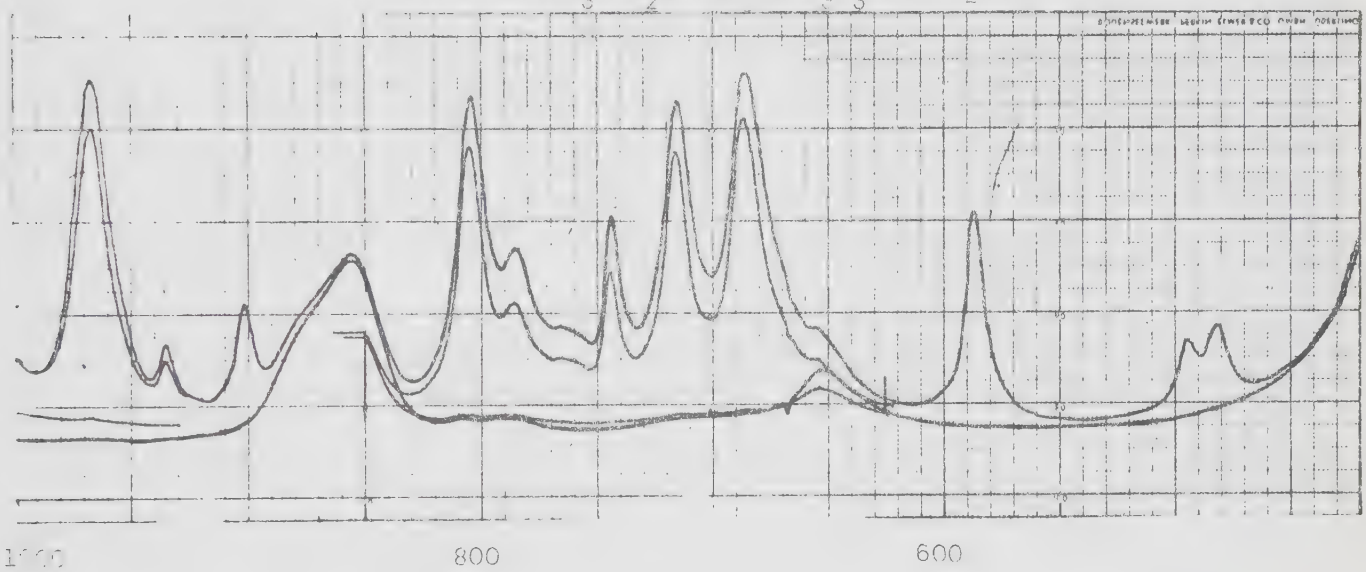


(RAMAN)

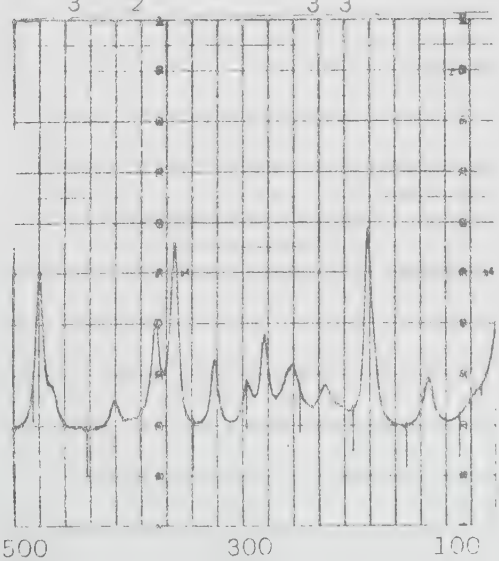
$CCl_3-CH_2-CHCl-C(CH_3)_3$ (CCl_4)



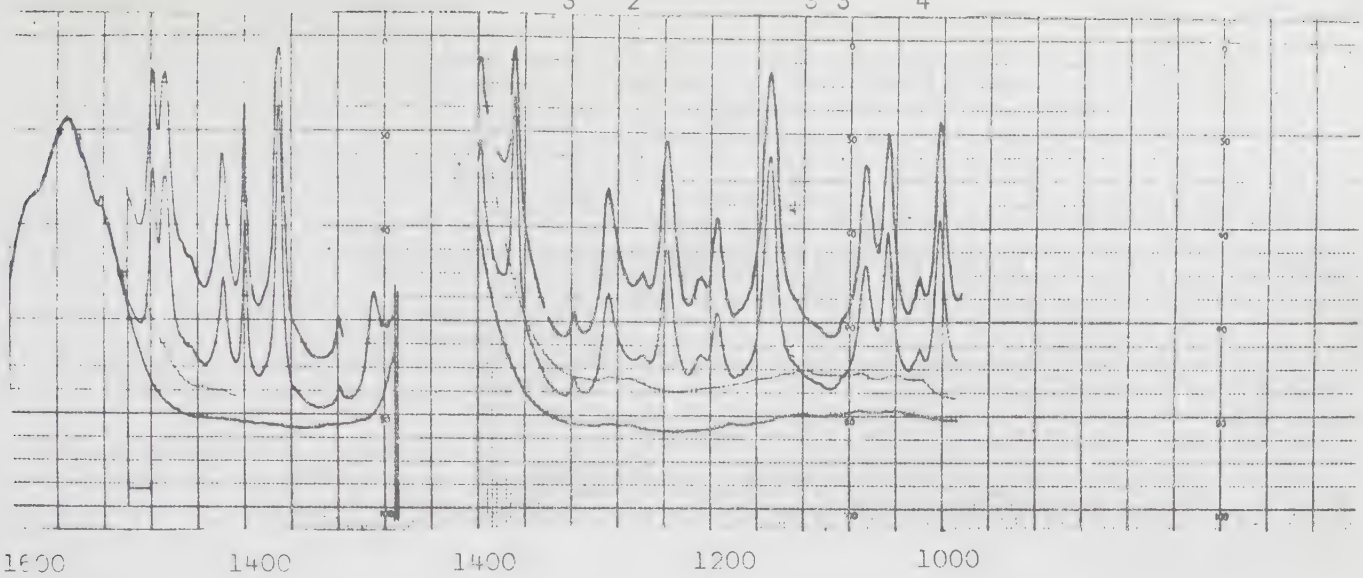
$CCl_3-CH_2-CHCl-C(CH_3)_3$ (CS_2)



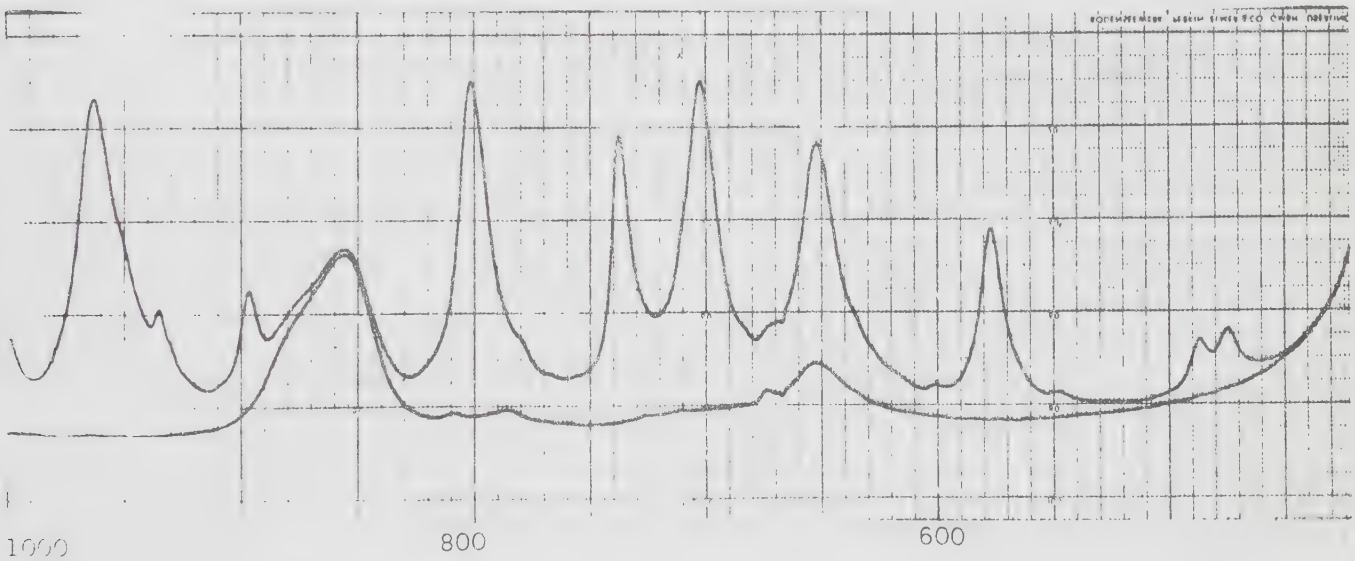
$CCl_3-CH_2-CHCl-C(CH_3)_3$ (RAMAN)



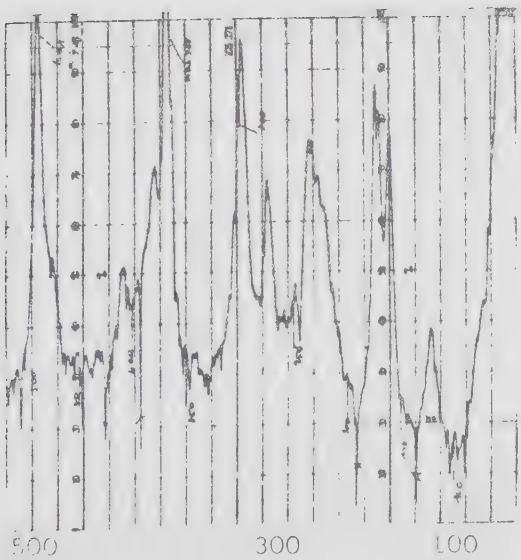
$CCl_3-CH_2-CHBr-C(CH_3)_3 (CCl_4)$



$CCl_3-CH_2-CHBr-C(CH_3)_3$ (CS_2)



$CCl_3-CH_2-CHBr-C(CH_3)_3$ (RAMAN)



B - CALCULS DES MODES NORMAUX DE VIBRATION

$CCl_3-CH_2-CH_2X$: 10 (X=H) ; 1 (X=Cl) ; 2 (X=Br)

1) PRINCIPES ET METHODES DE CALCUL

2) DEVELOPPEMENT DES TRAVAUX D'ANALYSE VIBRATIONNELLE

- Tableau :"Bibliographie des principales études vibrationnelles".

3) RESULTATS

- Tableau 1 : "Spectres I.R. et Raman du trichloro-1,1,1 propane".
- Tableau 2 : "Fréquences observées et calculées des conformères des trichloro-1,1,1 halogéno-3-propanes".
- Tableau 3 : "Répartition d'énergie potentielle des conformères Trans des trichloro-1,1,1 halogéno-3 propanes".
- Tableau 4 : "Répartition d'énergie potentielle des conformères gauches des trichloro-1,1,1 halogéno-3-propanes".
- Tableau 5 : "Nomenclature des vibrations de groupes".

I.B.1 - PRINCIPES ET METHODES DE CALCUL

a) GENERALITES SUR LA THEORIE DES VIBRATIONS

Une molécule isolée peut être considérée comme un système de n masses ponctuelles réagissant les unes sur les autres. Ces points matériels (les noyaux des atomes), reliés entre eux, oscillent autour de leur position d'équilibre et leurs déplacements seront supposés faibles par rapport aux distances interatomiques.

En mécanique classique, l'étude de ces mouvements se fait à l'aide des équations fondamentales de Lagrange

$$\frac{d}{dt}\frac{\partial L}{\partial \dot{q}_i} - \frac{\partial L}{\partial q_i} = 0$$

L est la fonction de Lagrange caractérisant le système et telle que $L = T - U$;

T = énergie cinétique des points matériels

U = énergie potentielle, fonction des coordonnées et décrivant l'interaction des masses

Pour un système ayant s degrés de liberté, les variables q_i ($i = 1....s$) sont les coordonnées généralisées à l'instant t. Elles peuvent être reliées aux coordonnées cartésiennes par la transformation :

$$x_a = fa\ (q_1 \ldots\ldots q_s) \text{ et } \dot{x}_a = \sum_{k=1}^{s} \frac{\partial f_a}{\partial q_k}\, \dot{q}_k$$

Pour étudier complètement le mouvement du système, il est nécessaire de connaître l'expression de l'énergie cinétique T ainsi que celle de l'énergie potentielle U.

Forme de l'énergie cinétique T :

En fonction des coordonnées généralisées, l'énergie cinétique s'écrit :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{ik} a_{ik}\,(q)\, \dot{q}_i\, \dot{q}_k$$

Les coefficients a_{ik} (q) sont fonctions des coordonnées et des masses des points matériels.

.../...

Les déplacements des atomes entraînent des variations x_i des coordonnées eelles que : $x_i = q_i - q_{io}$ où q_{io} est la coordonnée généralisée à l'instant t = 0.

On peut choisir l'origine des coordonnées de telle façon que $q_{io} = 0$ et appeler m_{ik} les constantes $a_{ik}(q_o)$; l'énergie cinétique s'écrit alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{i,k} m_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k$$

avec $m_{ik} = m_{ki}$.

Forme de l'énergie potentielle U

L'énergie potentielle du système dépend uniquement de la position relative des points matériels au même instant, de telle sorte qu'un changement de position de l'un des points se répercule instantanément sur tous les autres.

La fonction potentielle U(q) est développable en série de Taylor, autour de la position d'équilibre :

$$U_{(q)} = U_{(qo)} + \sum_i q_i \left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_o + \frac{1}{2} \sum_{i,k} q_i q_k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}\right)_o + \ldots$$

Pour cette position, l'énergie potentielle passe par un minimum : $\left(\frac{\partial U}{\partial q_i}\right)_o = 0$; en choisissant l'origine des potentiels telle que $U(q_o) = 0$, et en limitant le développement aux termes du second ordre, on peut écrire :

$$U_{(x)} = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}\right)_o x_i x_k$$

On retrouve l'approximation de l'oscillateur harmonique où les forces de rappel sont proportionnelles aux déplacements.

Les dérivées partielles $\left(\frac{\partial^2 U}{\partial q_i \partial q_k}\right)_o$ sont des constantes, appelées constantes de force, que l'on pose égales à f_{ik} :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k} f_{ik} x_i x_k \qquad \text{avec } f_{ik} = f_{ki}$$

Les expressions de T et U permettent d'écrire la fonction de Lagrange du système :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{i,k} \left(m_{ik} \dot{x}_i \dot{x}_k - f_{ik} x_i x_k \right)$$

.../...

et les équations du mouvement deviennent :

$$\sum_{k=1}^{s} m_{ik} \ddot{x}_k + \sum_{k=1}^{s} f_{ik} x_k = 0 \qquad (i = 1.....s)$$

Ces s équations différentielles linéaires à coefficients constants admettent des solutions particulières de la forme :

$$x_k = A_k e^{i\omega t}$$

Les coefficients A_k sont des constantes que l'on détermine en reportant x_k dans les équations du mouvement. On obtient ainsi un système d'équations linéaires et homogènes par rapport aux inconnues A_k -

$$\sum_{k=1}^{s} (-\omega^2 m_{ik} + f_{ik}) A_k = 0$$

Pour que ce système ait des solutions non nulles, il faut que le déterminant des coefficients des inconnues soit nul :

$$|f_{ik} - \omega^2 m_{ik}| = 0$$

Cette équation (équation caractéristique ou équation séculaire du système) admet généralement s racines réelles et positives ω^2_α ($\alpha = 1.... s$). Les grandeurs ω_α sont appelées les fréquences propres du système. Si deux ou plusieurs de ces grandeurs ont même valeur, il existe deux ou plusieurs mouvements ayant même fréquence, la vibration obtenue est alors dégénérée (une ou plusieurs fois)

Les fréquences propres étant connues, on détermine s valeurs de A_k pour chaque valeur de ω^2_α, par la résolution du système d'équations linéaires cité plus haut. Il est donc nécessaire d'introduire un indice supplémentaire α pour caractériser les variables A_k, que l'on écrira $A_{k\alpha}$. Les déplacements cherchés sont proportionnels aux mineurs $\Delta_{k\alpha}$ du déterminant de l'équation séculaire quand ω est remplacé par chacune des valeurs ω_α :

$$x_k = \Delta_{k\alpha} e^{i\omega_\alpha t}$$

La solution générale est donnée par la combinaison linéaire des solutions particulières en x_k :

$$x_k = \text{partie réelle} \left\{ \sum_{\alpha=1}^{s} C_\alpha \Delta_{k\alpha} e^{i\omega_\alpha t} \right\}$$

$$\text{ou} \quad x_k = \sum_\alpha \Delta_{k\alpha} \theta_\alpha$$

.../...

avec θ_α = partie réelle de $\{ C_\alpha e^{i\omega_\alpha t} \}$

D'après la relation précédente, les θ_α peuvent s'exprimer en fonction des x_k et forment un nouvel ensemble de coordonnées généralisées, appelées "coordonnées normales". Les coordonnées normales vérifient les équations :

$$\ddot{\theta}_\alpha + \omega_\alpha^2 \theta_\alpha = 0$$

Par rapport à ces coordonnées, les équations du mouvement se ramènent à s équations linéairement indépendantes et la fonction de Lagrange s'écrit :

$$L = \sum_\alpha \left\{ \frac{m_\alpha}{2} \dot{\theta}_\alpha^2 - \omega_\alpha^2 \theta_\alpha^2 \right\}$$

Ce qui implique que l'énergie cinétique et l'énergie potentielle se ramènent à des formes diagonales. On peut simplifier encore l'expression de L en choisissant les coordonnées de telle sorte que les coefficients des carrés des vitesses soient égaux à 1 dans la fonction T. Pour cela, on pose comme nouvelles coordonnées normales :

$Q_\alpha = m_\alpha \theta_\alpha$, ce qui entraîne :

$$T = \frac{1}{2} \sum_\alpha \dot{Q}_\alpha^2$$

$$U = \sum_\alpha \lambda_\alpha Q_\alpha^2 \quad \text{avec } \lambda_\alpha = \omega_\alpha^2 = 4\pi^2$$

Le problème de la détermination des fréquences propres de vibration est directement lié à la détermination des coordonnées normales. La recherche de ces dernières sera d'autant plus simple que le choix des coordonnées de départ sera plus astucieux.

b) APPLICATION AUX VIBRATIONS MOLECULAIRES :

1 - Coordonnées internes

Dans le cas des vibrations moléculaires, il est intéressant d'utiliser des coordonnées "internes" R_t, qui sont directement reliables aux mouvements de la molécule ; elles correspondent, en effet aux variations des angles et des longueurs de liaisons. Comme pour les coordonnées généralisées, le nombre de ces coordonnées internes devrait être égal au nombre de degrés de liberté de la molécule, soit 3N-6 pour les molécules non linéaires.

.../...

En fait, les variations des angles dans une molécule ne sont pas indépendants et l'on est amené à utiliser un nombre de coordonnées internes supérieur à 3 N-6, pour ne pas négliger arbitrairement certaines coordonnées. Les relations liant les coordonnées internes sont appelées relations de redondance.

Une forme très courante de celle-ci apparaît lorsque les coordonnées internes correspondent aux variations d'angles autour d'un atome de carbone : il y a six angles dont cinq seulement sont indépendants, puisque la somme de leurs variations doit être nulle. Comme il n'est pas possible d'omettre arbitrairement une des coordonnées, on en utilise un jeu complet et la redondance est supprimée ultérieurement.

Soit une molécule de N atomes et R_t les coordonnées internes correspondantes (t = 1..... M, avec M $\geq$ 3N-6).

Supposons qu'un atome α subisse un déplacement $\vec{\rho}_\alpha$ de composantes cartésiennes x_α, y_α, z_α, symbolisées par x_i, i = 1..... 3N. Chaque coordonnée interne est de la forme :

$$R_t = \sum_{i=1}^{3N} B_{ti} X_i$$ où les quantités B_{ti} sont les composantes d'un vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$

Par exemple, on écrira pour l'atome 1 :

$$\vec{s}_{t1} = B_{t1}.\vec{i} + B_{t2}.\vec{j} + B_{t3}.\vec{k}$$

$$\text{et } \vec{\rho}_1 = x_1.\vec{i} + y_1.\vec{j} + z_1.\vec{k}$$

$$\text{(ou } \vec{\rho}_1 = x_1.\vec{i} + x_2.\vec{j} + x_3.\vec{k} \text{)}$$

$\vec{i}$, $\vec{j}$, $\vec{k}$ étant les vecteurs unitaires sur les axes x, y, z.

Il s'ensuit : $$R_t = \sum_{\alpha=1}^{n} \vec{s}_{t\alpha} . \vec{\rho}_\alpha$$

Supposons tous les atomes dans leurs positions d'équilibre, sauf l'atome α : la direction du vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$ est telle qu'un déplacement $\vec{\rho}_\alpha$ de l'atome α produit la plus grande valeur possible pour R_t.

$$R_t = \vec{s}_{t\alpha}.\vec{\rho}_\alpha = |s_{t\alpha}|.|\rho_\alpha|.\cos\left\{\vec{s}_{t\alpha}, \vec{\rho}_\alpha\right\}$$

R_t est maximum, pour $|\rho_\alpha| = 1$, si $\cos\left\{\vec{s}_{t\alpha}, \vec{\rho}_\alpha\right\} = 1$, c'est-à-dire, si le vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$ est parallèle à $\vec{\rho}_\alpha$.

.../...

La grandeur $|s_{t\alpha}|$ du vecteur $\vec{s}_{t\alpha}$ est égale à l'augmentation de R_t, produite par un déplacement égal à l'unité de l'atome α, dans la direction qui produit la plus grande variation de R_t.

Ainsi, à l'aide des coefficients B_{ti}, fonction de la géométrie de la molécule, il est possible d'exprimer les coordonnées internes R_t correspondant aux élongations des liaisons, aux variations d'angles de valence, etc...

2 - Equations de Lagrange par rapport aux coordonnées internes :

Pour la suite du calcul, il est commode d'introduire les grandeurs $G_{tt'}$ (1), telles que :

$$G_{tt'} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{1}{m_i} B_{ti} B_{t'i} \quad \text{où } t,t' = 1 \ldots\ldots M \text{ (nombre de coordonnées internes)}$$

L'énergie cinétique s'écrit alors :

$$T = \frac{1}{2} \sum_{tt'} (G^{-1})_{tt'} \dot{R}_t \dot{R}_{t'} \qquad \text{avec } G^{-1} . G = E$$

L'énergie potentielle exprimée en fonction des coordonnées internes est telle que :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{tt'} F_{tt'} R_t R'_t,$$ les grandeurs $F_{tt'}$ étant les constantes de force.

La fonction de Lagrange s'écrit alors :

$$L = \frac{1}{2} \sum_{t,t'} (G^{-1})_{tt'} \dot{R}_t \dot{R}_{t'} - \frac{1}{2} \sum_{t,t'} F_{tt'} R_t R_{t'}$$

et les équations du mouvement :

$$\sum_{t'} (G^{-1})_{tt'} \ddot{R}_{t'} + \sum_{t'} F_{tt'} R_{t'} = 0 \qquad \text{avec } t = 1 \ldots\ldots M$$

Comme précédement, les solutions particulières sont de la forme $R_t = A_t e^{i\omega t}$, et l'on est conduit à résoudre l'équation caractéristique

$$| F_{tt'} - \lambda (G^{-1})_{tt'} | = 0$$

en posant $\omega^2 = 4 \pi^2 \nu^2 = \lambda$

Le déterminant est d'ordre M, mais de rang $K \leqslant M$, avec $K = 3N-6$. Le système admet donc 3 N-6 fréquences fondamentales ω_α non nulles.

La symétrie des molécules que nous avons étudiées ne justifiant pas l'utilisation de la théorie des groupes pour la recherche des coordonnées internes de symétrie, cette théorie ne sera pas développée.

.../...

3 - Résolution de l'équation caractéristique

Dans le système de coordonnées internes, la détermination des amplitudes $A_{t\alpha}$, qui correspond aux racines ω_α, s'effectue de façon légèrement différente de celle exposée plus haut, car le déterminant des coefficients des inconnues ($A_{t\alpha}$) est nul. Les amplitudes $A_{t\alpha}$ obtenues s'écrivent :

$$A_{t\alpha} = C_k \, L_{t\alpha}$$

C_k est une constante dépendant des valeurs initiales des coordonnées R_t. Par rapport aux coordonnées normales, les coordonnées internes s'écrivent :

$$R_t = \sum_{k=1}^{3N-6} L_{tk} \, Q_k \qquad t = 1 \ldots\ldots s$$

ou $R = L \, Q$

L'équation caractéristique peut aussi s'écrire en notation matricielle :

$$|F - (G^{-1}) \, \lambda_\alpha| = 0$$

ou $|GF - E \, \lambda_\alpha| = 0$, λ_α étant une des racines, E la matrice unité.

ou $|GF - E \, \lambda_\alpha| \, L_\alpha = 0$

L_α est la $\alpha^{ème}$ colonne de la matrice L.

$$GF \, L = L \, \Lambda$$

où Λ est la matrice diagonale des valeurs propres λ_α de la matrice (GF) ; chaque colonne L_α de la matrice L est constituée par les vecteurs propres associés à chaque λ_α.

Les matrices G et F sont des matrices symétriques d'ordre s, s étant le nombre de coordonnées internes choisies, mais leur produit GF n'est pas forcément symétrique. Il existe différentes méthodes pratiques de résolution de l'équation caractéristique (53), qui nécessitent toutes la connaissance des matrices G et F.

. Détermination des matrices G et F

La matrice G, fonction de la géométrie de la molécule, est généralement établie sans difficulté. Il n'en va pas de même pour les constantes Fij - bien que des calculs à priori de constantes de force aient été effectués sur des molécules simples (54, 55, 56), en pratique la détermination de ces constantes se fait à partir de fréquences de vibration connues de molécules simples.

.../...

Si l'on considère la matrice F dans son ensemble, le nombre de ses éléments non nuls est toujours très grand ; il peut être réduit par des raisons de symétrie mais reste toujours supérieur à celui des fréquences fondamentales. Pour diminuer le nombre des constantes, il est nécessaire de choisir une forme de champ de forces.

L'approximation du champ de forces de valence est une des plus utilisées. Les seules forces considérées sont celles qui s'opposent à l'élongation des liaisons et aux modifications des angles de valence, et les forces entre atomes non liés n'entrent pas dans la construction de F. Dans cette méthode les constantes de force considérées comme caractéristiques d'un type de liaison ou d'angle correspondant, peuvent être transférées d'une molécule à une molécule similaire. Malheureusement, les fréquences calculées diffèrent trop souvent des fréquences expérimentales ; cependant, ce simple calcul est utile pour attribuer les fréquences observées aux modes de vibration.

Pour obtenir une description plus juste des fréquences observées, des constantes d'interaction (éléments non diagonaux de F) sont introduites dans la méthode du champ de valence généralisé. Ceci revient à tenir compte, par exemple, du changement de raideur d'une liaison provenant de la déformation des liaisons environnantes. Il est évidemment difficile de choisir parmi les nombreuses constantes d'interaction possibles.

Une autre forme de fonction potentielle a été développée par UREY et BRADLEY. En plus des forces de valence, cette fonction fait intervenir des forces existantes entre atomes non liés, c'est-à-dire du type de VAN DER WAALS .

Quel que soit le type de potentiel considéré, il est nécessaire de transférer les constantes Fij déterminées pour des molécules voisines dans les molécules que l'on désire étudier.

. Méthode pratique de résolution de l'équation caractéristique

Cette méthode a été exposée par MIYAZAWA (57) et reprise par SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER dans leur programme de calcul sur ordinateur.

Au lieu de résoudre le système $|GF-E\lambda| = 0$ en diagonalisant la matrice produit GF, non symétrique, une méthode plus rapide consiste à diagonaliser successivement deux matrices symétriques.

La matrice G est diagonalisée :

- soit $GA = AT$

  T est la matrice diagonale des valeurs propres de G et A la matrice des vecteurs propres

On définit une transformation W telle que $W = AT^{\frac{1}{2}}$, que l'on applique à la matrice F ; on obtient alors une matrice symétrique $H = W^{tr}FW$.

.../...

- Valeurs propres λ_α

La diagonalisation de H conduit aux valeurs propres λ cherchées, rassemblées dans la matrice diagonale Λ :

$$HC = C\Lambda$$

Si s est l'ordre de la matrice G, s valeurs de λ sont calculées, dont s-(3 N-6) valeurs nulles.

-Vecteurs propres L :

En remplaçant H par sa valeur $W^{tr}FW$ dans l'équation précédente, on peut écrire :

$$W^{tr}FWC = C\Lambda$$

En multipliant les deux membres de l'équation, à gauche :

$WW^{tr}FWC = WC\Lambda$

Comme $G = WW^{tr}$, on obtient $GF\,WC = WC\Lambda$

En comparant avec $GFL = L\lambda$, on détermine ainsi les vecteurs propres L normalisés : $L = WC$

. Application à un problème d'analyse vibrationnelle ; évaluation des constantes de force

La méthode qui vient d'être résumée, permet d'obtenir les fréquences fondamentales de vibrations d'une molécule isolée, en supposant connues sa géométrie d'équilibre (matrice G) et la matrice F des constantes de force.

Lorsque l'écart entre les fréquences ainsi calculées et les fréquences observées n'est pas trop important, il est possible d'améliorer l'accord en perturbant les constantes de force. L'utilisation des ordinateurs a rendu possible les calculs de perturbation des constantes de force, à partir des données expérimentales. La méthode généralement employée (58) est le raffinement d'un jeu initial de constantes par la méthode des moindres carrés. Nous l'exposerons rapidement ainsi que son application dans le programme de SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER, que nous avons utilisé pour nos calculs de spectres de vibrations.

Soit Φ le vecteur formé par les constantes de force indépendantes Φ_k : $\Phi \equiv (\Phi_1 \ldots . \Phi_k)$. Les calculs de perturbation des constantes de force impliquent la minimisation de la fonction $F(\Phi)$, telle que :

$$F(\Phi) = \sum_{i=1}^{n'} p_i \, r_i^2$$

.../...

Les résidus r_i sont définis par $r_i(\Phi) = H_i - h_i(\Phi)$, où les éléments H_i désignent les fréquences déterminées expérimentalement et $h_i(\Phi)$ les fréquences calculées à l'aide des constantes Φ ; p_i représentent les poids des résidus r_i. La résolution du problème par la méthode des moindres carrés implique l'utilisation d'un système d'équations linéaires. Puisque la fonction F est du 2e degré, par rapport aux r_i il est nécessaire de la linéariser. Pour cela, on procède à un développement de Taylor au ler ordre, au voisinage des valeurs postulées Φ_i.

Soit $\Phi_o \equiv (\Phi_1^o \ldots . \Phi_k^o)$ le jeu initial des constantes de force, le développement limité à l'ordre 1 de $r_i(\Phi)$ au voisinage de $r_i(\Phi^o)$ s'écrit :

$$r_i(\Phi) = r_i(\Phi_o) + \sum_{j=1}^{K} \left\{\frac{\partial r_i}{\partial \Phi_j}\right\} \Delta\Phi_j$$

Les constantes de force Φ_j étant des variables indépendantes, les éléments $\frac{\partial r_i}{\partial \Phi_j} = Jij$ sont les éléments de Jacobien J des écarts entre fréquences calculées et observées en fonction des Φ_j. En notation matricielle, l'écriture se ramène à :

$$r(\Phi) = r(\Phi_o) + J\,\Delta\Phi$$

En reportant dans la fonction F à minimiser, et en pondérant par les poids p_i de chaque fréquence :

$$F = \sum_{i=1}^{n} p_i\, r_i^2(\Phi) = \sum_{i=1}^{n} p_i \left[r_i(\Phi_o) + \sum_{j=1}^{k} \left\{\frac{\partial r_i}{\partial \Phi_j}\right\} \Delta\Phi_j \right]^2$$

En développant ce système d'équations, on obtient :

$$J^{tr} P\, J.\, \Delta\Phi = -\, J\, P\, r_o$$

soit $\Delta\Phi = -\,(J^{tr} P\, J)^{-1}\, J^{tr}\, P\, r_o$

où : $\Delta\Phi$ est un vecteur colonne $\Delta\Phi_1 \ldots\ldots \Delta\Phi_n$ (n = nombre de constantes de force indépendantes).

r_o est un vecteur colonne $r_1^o \ldots\ldots\ldots r_N^o$ (N = nombre de fréquences observées)

P est la matrice diagonale des poids p_i (i = 1..... N)
(les poids p_i sont généralement pris à λ_i-1)

J est la matrice jacobienne - Ses éléments sont J_{ij} (i,= 1..... N)
j = 1..... n)

.../...

Pratiquement, le jacobien J est facilement calculé à partir des vecteurs propres L de l'équation caractéristique. En effet :

$$\Delta\lambda_i = Li_1\, Li_1\, \Delta F_{11} + Li_2\, Li_2\, \Delta F_{22} + \ldots\ldots + 2\, Li_1\, Li_2\, \Delta F_{12} + \ldots\ldots$$

ou $J\,(\Delta F) = (\Delta\Lambda)$

Les constantes Φ_j utilisées dans le procédé de minimisation doivent être indépendantes, alors que les éléments de la matrice F ne le sont pas. On définit alors une transformation Z, telle que :

$$F_{kl} = \sum_j Z^j_{kl}\, \Phi_j$$

Les corrections $\Delta\Phi$ s'écrivent alors : $\Delta\Phi = -\left((JZ)^{tr}\, P\, (JZ)\right)^{-1} (JZ)^{tr} Pr$

$\Delta\Phi$ est le jeu des corrections qu'il faut apporter aux valeurs initiales des constantes de force. Les valeurs $\Phi = \Phi_o + \Delta\Phi$ sont ensuite considérées comme le nouveau jeu initial et le procédé est ainsi répété. Le nombre de ces itérations successives est laissé au choix de l'utilisateur. Si la fonction F s'écarte peu de la linéarité, le procédé converge rapidement vers la solution finale et il suffit de trois à cinq itérations pour obtenir le meilleur jeu possible des constantes Φ_i.

Dans le cas contraire, le matrice $(J^{tr}\, P\, J)$ devient quasi-singulière et la somme des carrés des résidus peut devenir plus grande que sa valeur initiale, ce qui conduit à la divergence du procédé de perturbation.

En pratique, lorsque le nombre de constantes de force est important, il n'est pas possible de les raffiner toutes en même temps. "L'intervention humaine est alors nécessaire pour guider le calcul automatique vers une solution chimiquement raisonnable". (59).

Dans les premières étapes du travail, les blocs de constantes de force relatifs à chaque groupement de la molécule, sont perturbés tout à tour, indépendamment les uns des autres. Les constantes d'interaction entre groupements, préalablement maintenues constantes, sont ensuite raffinées par étapes successives. Etant donné la méthode utilisée, le jeu des variables obtenues qui satisfont au problème n'est pas un jeu unique.

Au cours de cette série de calculs, les valeurs initiales des constantes de force peuvent être très éloignées de leurs valeurs finales, les corrections $\Delta\Phi$ qui doivent être apportées sont trop grandes et le procédé diverge généralement.

Nous avons donc apporté une légère modification au programme de SCHACHTSCHNEIDER, conformément aux indications de PAPOUSEK (60), en utilisant la méthode des moindres carrés "amortis" (damped least-squares method).

.../...

Le procédé (61) consiste à minimiser une nouvelle fonction F', telle que :

$$F' = a \sum_{i=1}^{n} p_i r_i^2 + \sum_{i=1}^{k} b_i (\Delta\Phi_i)^2$$

où a et b_i (i=1..... k) sont des facteurs de pondération positifs, représentant l'importance relative des résidus r_i et des corrections $\Delta\Phi_i$ au cours de la minimisation.

Si l'on écrit, après linéarisation, que la fonction F' est minimale, on obtient :

$$\Delta\Phi = - (J^{tr} P J + a^{-1} B)^{-1} J^{tr} P ro$$

où B est la matrice diagonale des b_i.

LEVENBERG (61) a montré qu'il était possible de simplifier ces équations en posant a = 1 et en prenant tous les b_i égaux ($b_i \equiv b$) :

$$\Delta\Phi = - (J^{tr} P J + b E)^{-1} J^{tr} P ro \qquad (E = \text{matrice unité})$$

La constante b, appelée facteur d'amortissement ("damping") peut être choisie de telle façon que les sommes des carrés des résidus et des corrections soient minimales à chaque étape de perturbation.

Une valeur appropriée de $b \neq o$ peut toujours être choisie pour que la matrice ($J^{tr}P J + b E$) ne soit pas singulière.

Quelques instructions ont été ajoutées au programme pour permettre, après différents essais, le choix de la valeur de b qui doit être assez faible pour ne pas trop ralentir la convergence mais suffisante pour empêcher la singularité possible de la matrice ($J^{tr}P J$).

Certains auteurs (62) ont appliqué la méthode des moindres carrés amortis dans la résolution des spectres de R.M.N. Les paramètres inconnus Φ de la fonction F (Φ) sont alors les déplacements chimiques et les constantes de couplage dont le raffinement conduit à un écart minimum entre le spectre calculé et le spectre expérimental.

La valeur de b utilisée est proportionnelle à la somme pondérée S des carrés des résidus : b = d x S.

Au cours de nos calculs, nous avons utilisé un facteur de proportionnalité d = 0,05.

I.B.2 : PRINCIPAUX TRAVAUX EFFECTUES EN ANALYSE VIBRATIONNELLE

Depuis de nombreuses années, les spectres de milliers de composés ont été enregistrés, catalogués et des corrélations empiriques ont été effectuées entre les fréquences observées et la structure des molécules (63). Un nombre relativement restreint de ces composés ont été l'objet d'une analyse vibrationnelle complète, conduisant à la détermination des fréquences propres de vibration et des coordonnées normales (cf le tableau ci-après).

La complexité des calculs de champs de forces justifie le choix effectué, dans le passé, de molécules ayant un petit nombre d'atomes et possédant une grande symétrie. C'est ainsi que furent étudiés l'acide cyanhydrique (64), l'éthane (65), les polyhalogéno-méthanes (66,67,68,69,70), l'éthylène (71),les dérivés halogénés de l'éthylène (72,73) et du formol (58,74). Cependant, le développement de la capacité des ordinateurs permit peu à peu l'application de cette méthode de calcul à des molécules de plus en plus complexes.

Etant donné les approximations qu'elle implique (harmonicité des oscillateurs, transferrabilité des paramètres), la validité des résultats obtenus doit être contrôlée, par l'extension du champ de forces utilisé à une série de molécules.

SNYDER et SCHACHTSCHNEIDER furent parmi les premiers à effectuer une analyse systématique des modes normaux de vibration de molécules complexes. Dans leurs premiers travaux, ces auteurs ont établi un champ de forces applicable aux alcanes linéaires (35) et ramifiés (43), à partir de 308 fréquences expérimentales. A l'aide de ce champ de forces et de constantes associées au groupement CH_2Cl, ils ont ensuite calculé les spectres de vibration des conformères les plus stables d'une série de chloro-1-alcanes (38).

Par ailleurs, après avoir attribué et calculé les fréquences de vibration des polyéthylènes (75), SNYDER a étudié l'influence de l'isomérie conformationnelle sur les spectres infra-rouge des n-butane, pentane et hexane (76) puis des dibromo-2,3 butane et pentane (7).

CORTILLI et ZERBI, en utilisant également l'analyse des spectres infra-rouge, ont pu mettre en évidence les conformères possibles du fluorure de polyvinyle (77,78).

SNYDER et ZERBI (79) ont établi un champ de forces pour une série d'éthers, à l'aide de 43 constantes de force transférées des n-alcanes et de 33 constantes additionnelles. Le diméthyléther (80), le diéthyléther (81) et une série d'oxydes éthyléniques (82) ont également été l'objet de calculs de champs de forces.

Des analyses de coordonnées normales ont été effectuées par SCHERER (83) et RADCLIFFE (84) pour des dérivés halogénés du benzène.

.../...

OPASKAR et KRIMM (44) ont déterminé un champ de forces associé aux chloro-2 propane et chloro-2 butane et l'ont contrôlé par le calcul des fréquences de vibration des chloro-3 pentane, dichloro-2,4 pentanes et chlorocyclohexane.

Plus récemment, des calculs de coordonnées normales ont permis l'interprétation de spectres de vibration rendus très complexes par l'existence de nombreux conformères : halogéno-2 butanes (85), hexène-3 trans et dibromo-1,4 butène-2 trans (86).

Pour l'attribution des fréquences de vibration et la mise au point d'un champ de forces précis, il est souhaitable de disposer de modifications isotopiques des molécules à étudier.

Ainsi, GAYLES, KING et SCHACHTSCHNEIDER (87) ont déterminé les fréquences harmoniques de vibration du propane, en analysant les vibrations fondamentales et les bandes de combinaison de ce composé et de ses dérivés deutériés. Ils ont établi un champ de forces de trente éléments et l'ont comparé à celui obtenu précédemment (35) pour les n-alcanes. Les constantes de force sont sensiblement les mêmes dans les deux cas ; cependant, pour reproduire avec précision les fréquences de vibration des composés deutériés, des constantes supplémentaires ont dû être ajoutées, en particulier, des termes d'interaction entres les groupements méthyles.

MEYER et GUNTHARD (88) ont utilisé 8 modifications isotopiques du bromo-2 propène pour ajuster le champ de forces correspondant sur 133 fréquences expérimentales. Ces auteurs ont également calculé les spectres de vibration des iodo-2 propène d_o et d_5 (89).

Les analyses de coordonnées normales de petites molécules, telles que l'éthane (90), le bromure d'éthyle (36), l'éthylène monochloré (91), dichloré-1,1 (92), trichloré (93), le cyclopropane (94), le cyclopropène (95) ont été menées conjointement à celles de leurs dérivés deutériés.

Dans le cas général, l'utilisation d'une série de modifications isotopiques, malgré l'aide importante qu'elle apporte, ne suffit pas à définir sans ambiguïté le champ de forces. En plus des difficultés pratiques d'attribution des fréquences expérimentales, le nombre total de fréquences distinctes pour toutes les modifications isotopiques reste inférieur au nombre d'inconnues. Le problème se résout en supposant négligeables une grande partie des constantes de force d'interaction entre groupements, en transferrant les autres de molécules voisines et en perturbant les constantes utilisées (toutes ou certaines d'entre elles), de manière à ajuster le spectre calculé et le spectre expérimental. Les champs de forces ainsi établis ne sont donc pas uniques.

Dans la mesure où cette méthode de calcul permet d'obtenir des fréquences de vibration et des coordonnées normales satisfaisantes pour une série de molécules, elle constitue un outil très utile pour l'interprétation des spectres de vibration et, plus particulièrement, ceux des différents conformères d'une molécule.

.../...

TABLEAU : Bibliographie des principales études vibrationnelles*

H Y D R O C A R B U R E S

SATURES

alcanes

normaux : réf. 65 (C_2) ; réf. 35 (C_2-C_{14} ; 2 isot.) ; réf. 43 (C_3-C_5 ; conf.) ; réf. 76 (C_4-C_6 ; conf.) ; réf. 87 (C_3 ; 4 isot) ; réf. 90 (C_2 ; 9 isot.) ; réf. 96 (C_5 ; 4 conf) ; réf. 97

ramifiés : réf. 35 (2 isot.) ; réf. 43

cycliques : réf. 43 (C_6, décaline-trans) ; réf. 94 (C_3 ; 1 isot) réf. 98 (C_3) ; réf. 99 (C_6 ; 1 isot.)

polymères : réf. 35, 75

INSATURES

alcènes

normaux : réf. 71 (C_2) ; réf. 86 (C_6) ; réf. 95,98 (cyclopropène) ; réf. 100 (C_2) ; réf. 101 (isobutène ; 1 isot. réf. 102 (cycloheptène ; conf.).

diènes : réf. 103 (allène) ; réf. 104 (butadiène 1-3) ; réf. 105 (diméthyl-2,3 butadiène-1,3) ; réf. 106,107 (cyclopentadiène) ; réf. 108 (cyclohexadiène)

alcynes : réf. 109 (méthylacétylène ; 3 isot.)

aromatiques : réf. 110 (C_6)

.../...

HYDROCARBURES HALOGENES

alcanes

- monohalogéno-1 : réf. 38 (C_2-C_6; conf.) ; réf. 36 (C_2; 3 isot.) ; réf. 111 (C_2; isot.) ; réf. 112 (C_2,C_3; conf.) ; réf. 113 (C_2; 5 isot.).
- monohalogéno-2 : réf. 44 (C_3,C_4; conf.) ; réf. 85 (C_4; conf.).
- polyhalogéno : réf. 66,67,68,69,70,114,115 (C_1) ; réf. 7 (C_4,C_5; conf.) ; réf. 116,117 (C_2) ; réf. 118 (C_3).

alcènes

- monohalogénés : réf. 119 (chlorure polyvinyle; isot.) ; réf. 120 (fluoro et chloropropène) ; réf. 77,78 (fluorure de polyvinyle) ; réf. 88,89 (bromo-2,iodo-2-propène ; 8,1 isot.).
- polyhalogénés : réf. 72,73,121 (perhalogéné C_2) ; réf. 91, 92,93,122 (C_2; isot.) ;

aromatiques

- réf. 83,84 (C_6).

COMPOSES OXYGENES

alcools

- réf. 123 (méthanol) ; réf. 124 (isopropanol

éthers

- réf. 80,81,82,125,126

cétones

- réf. 127,128 (acétone) ; réf. 59,129 (cyclohexanone ; 1 isot.)

.../...

dérivés carboxylés : réf. 130 (acide formique) ; réf. 131 (acide acétique) ; réf. 132 (méthyl formate, acétate).

COMPOSES AZOTES

amines : réf. 133 (mono, di, triméthylamines ; isot.)

nitriles : réf. 134, 135

COMPOSES SULFURES

réf. 136, 137 (thia, dithia-alcanes) ; réf. 138 (trichloro-méthane sulfonate).

Pour une bibliographie plus complète des travaux antérieurs à 1968, consulter la revue de STRAUSS (139).

Abréviations : conf. : études de conformères
isot. : études de modifications isotopiques

I.B.3 - R E S U L T A T S

Introduction :

Les fréquences de vibration de composés halogénés ont été l'objet de nombreux travaux (7,11,20,24,35,38,44,140,141). Le plus souvent, ce sont des études expérimentales, où les assignations effectuées ne sont pas accompagnées de calculs de coordonnées normales. Certains articles récents comportent également des spectres de vibration calculés ; il s'agit, en majorité, de monohalogénoalcanes (7,38,44). Parmi les composés perhalogénés, seuls le chloroforme (66) et le trichloro-1,1,1 éthane (46) ont donné lieu à des calculs complets de coordonnées normales.

Nous avons entrepris l'étude des spectres de vibration de quelques trichloro-1,1,1 propanes :

	trans	gauche
$CCl_3-CH_2-CH_3$	$\underline{\underline{2}}$ t	$\underline{\underline{2}}$ g
$CCl_3-CH_2-CH_2X$ (X = Cl	$\underline{\underline{2}}$ t	$\underline{\underline{2}}$ g
(X = Br	$\underline{\underline{3}}$ t	$\underline{\underline{3}}$ g

Certaines fréquences, caractéristiques de l'isomère de rotation considéré, ont été expérimentalement repérées et retrouvées par le calcul. Les modes normaux, mettant en jeu l'élongation υ(C-X) ainsi que les mouvements de CCl_3, correspondent à des écarts appréciables de fréquences entre les conformères t et g.

La détermination d'un champ de forces, le calcul de fréquences fondamentales de chaque isomère et l'analyse des coordonnées normales correspondantes constituent les phases principales de cette étude.

Champ de forces initial

Le calcul, utilisant la méthode décrite par WILSON (53) et un champ de forces de valence, a été effectué à l'aide du programme itératif, de J.H. SCHACHTSCHNEIDER (35), adapté à l'ordinateur UNIVAC 1108. Le procédé habituel de minimisation, par la méthode des moindres carrés, des écarts entre fréquences observées et calculées, a été remanié par l'utilisation d'un facteur d'amortissement ("damping") pour forcer la convergence du système (60,62). La figure I illustre les molécules étudiées et leurs coordonnées internes. Comme jeu initial de constantes de force pour le groupement CCl_3-C, nous ne disposions que de renseignements fragmentaires (46,49). Nous avons utilisé les quelques constantes obtenues pour la molécule CCl_3-CH_3 (46). Pour les groupes $-CH_2-CH_3$ et $-CH_2-CH_2X$ des composés étudiés, nous avons généralement choisi le champ de forces déterminé pour les hydrocarbures chlorés (38). Cependant, nous avons été conduits à y apporter quelques modifications.

.../...

Pour calculer les fréquences d'élongation ν(C-H), nous avons adapté les constantes de force correspondant aux attributions effectuées pour les molécules de la série $CCl_3-CH_2-CXR_1R_2$. En accord avec les remarques faites par GAUFRES et coll. (36), seules les fréquences situées à ν > 2900 cm-1 ont été considérées comme fondamentales.

Pour les vibrations $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_2X)$, nous avons modifié les constantes de force établies par SCHACHTSCHNEIDER et SNYDER (38) afin de rendre compte des attributions effectuées après l'analyse des spectres des molécules $CCl_3-CH_2-CXR_1R_2$. En effet, contrairement aux propositions de ces auteurs, il paraît raisonnable d'attribuer, dans notre cas, la bande située à 1430 cm-1 à la vibration $\delta(CH_2)$ et les fréquences 1452 cm-1 (1) et 1446 cm-1 (2) à $\delta(CH_2X)$. Ces attributions $\delta(CH_2)$ et $\delta(CH_2X)$, pour les molécules étudiées, sont confirmées par la comparaison des fréquences de ces vibrations pour différentes molécules halogénées (cf. tableau suivant).

R - R'		$\delta(CH_2)$ (cm^{-1})	$\delta(CH_2X)$ (cm^{-1})
$R=CH_3$	$-CH_2-CH_2Cl$ (t)	1470 (38)	1440 (*) (38)
	$-CH_2Cl$	-	1448 (40)
	$-CH_2Br$	-	1447 (36)
	$-CHCl\ CH_2Cl$	-	1446-1437 (11)
$R=CHCl_2$	$-CH_2-CHCl_2$	1424 (140)	-
$R=CCl_3$	$-CH_2-CH_3$	1430	-
	$-CH_2-CH_2Cl$ (t)	1432	1452
	$-CH_2-CH_2Br$ (t)	1430	1446
	$-CH_2-CCl_3$	1408	-
	$-CH_2-CHBr-CH_3$	1424**	-
	$-CH_2-CHCl_2$	1417 (11)	-

* $W(CH_2Cl)$ (47%) + (CH_2Cl) (27%) (38)

** bande absente dans $CCl_3\ CD_2\ CHBr\ CH_3$ (cf. I.A.)

Ne pouvant utiliser les constantes des chloroalcanes, nous avons postulé l'égalité des constantes de force de départ pour $C-CH_2-C$ et $C-CH_2-X$; la valeur initiale choisie pour H(HCCl) et H(HCBr) correspond à celle obtenue par SNYDER (44) pour les bromoalcanes secondaires. Les constantes non diagonales (symboles F,f,h), avant raffinement, sont les mêmes que celles utilisées par SCHACHTSCHNEIDER et coll., pour les groupements $-CH_2-CH_3$ et $-CH_2Cl$.

Pour les interactions du substituant $-CCl_3$ avec les groupes voisins, il était difficile de postuler des valeurs de constantes de force, compte-tenu du

. . / . .

poids des atomes de chlore, par rapport aux atomes d'hydrogène ou même de carbone. Lorsque c'était possible, nous avons utilisé comme valeurs initiales des constantes d'interactions impliquant les liaisons C-Cl, les constantes de même type obtenues dans les hydrocarbures (35,38) dans le cas de liaisons C-C.

En se limitant à ces différents types de constantes non-diagonales, nous avons obtenu un bon accord entre le spectre calculé et le spectre expérimental pour le composé 10. Mais, pour les composés 1 et 2 il apparaît des écarts de fréquence de 20 à 30 cm-1 pour certains modes normaux, en particulier ceux pour lesquels r(CH_2X) et $\delta_s(CCl_3)$ sont prépondérants.

Pour les isomères trans, la fréquence calculée $\delta_s(CCl_3)$ est très voisine de la fréquence correspondante dans le composé 10. Ainsi, pour cette vibration, nous n'avons pas pu rendre compte de l'importante différence entre les fréquences expérimentales des composés 1, 2 et 10 sans modifier le champ de force. Dans ces conditions, nous avons pris en considération des constantes non diagonales entre vibrations des groupements CCl_3 et CH_2X ; il est nécessaire de différencier ces constantes selon la position de X (t ou g). Nous sommes donc conduits à utiliser, contrairement à OPASKAR et KRIMM (44), des termes d'énergie potentielle spécifiques à chaque conformation. Ces constantes d'interactions ont été supposées nulles dans le champ initial et perturbées au cours du raffinement.

Champ de forces obtenu (cf. appendice III)

Au cours des perturbations, les distributions d'énergie potentielle ont été contrôlées ; nous nous sommes efforcés de les obtenir conformes aux attributions déjà faites à partir de l'analyse des spectres des neuf molécules comportant le motif CCl_3-CH_2 et de leurs homologues deutériés . En utilisant le même champ de forces, nous avons également essayé de rendre compte des fréquences dues à chaque isomère de rotation.

Les molécules étudiées sont de type Cs (un plan de symétrie) pour les composés 1t, 2t et 10 et de type C_1 (aucune symétrie) pour les isomères 1g et 2 g. Le nombre de constantes de forces utilisées n'a donc pas pu être réduit par effet de symétrie.

Il est intéressant de comparer les constantes de forces obtenues après raffinement (cf. appendice III), avec les valeurs initiales. Cette comparaison ne peut être effectuée que pour certaines constantes diagonales et les constantes d'interactions du groupement CH_2-CH_2X, dont les valeurs postulées ont été transférées des molécules CCl_3-CH_3 et CH_3-CH_2-CH_2Cl.

On constate, alors, que l'effet de perturbation est le plus important pour les constantes diagonales Kx (stretchingC-X) et H_ψ(bending CCX), et pour les constantes d'interactions mettant en jeu la liaison C-X, (par exemple F_{Rx}: C-C, C-X). En effet, pour les constantes diagonales de stretching, l'écart moyen par rapport aux constantes utilisées initialement est peu élevé (écart maximal de 9% pour C-Br). En ce qui concerne les constantes de bending, l'écart est un peu plus important (10 % en moyenne). Cependant, pour la constante H_ψ, la valeur obtenue après raffinement (cf. appendice III), est supérieure d'environ 25 % à la valeur initiale (pour (CCCl), 0,936 (38) ; pour (CCBr), 1,300 (36)).

Compte-tenu des différences d'attributions évoquées au paragraphe précédent et qui se traduisent par des modifications des constantes de force utilisées pour CH_3-CH_2-CH_2Cl (38), le raffinement du champ de forces a entraîné quelques

variations importantes des constantes d'interactions pour $-CH_2-CH_2Cl$. Les modifications observées se traduisent, le plus souvent, par une augmentation de la constante de force, et concernent les liaisons C-C et C-X : F_{Rx} (C-C, C-Cl) = 0,971 (valeur initiale = 0,730) ; $F_{R\omega}$ (C-C, CCC) = 0,403 (valeur initiale = 0,220).

Nous avons été amenés à tenir compte d'un nombre relativement grand de constantes d'interactions mettant en jeu le groupement CCl_3. Ceci s'explique qualitativement par l'influence importante de ce groupement, aussi bien au niveau du CH_2 voisin, que du reste de la molécule.

Cette influence est mise en évidence par la comparaison des spectres des molécules étudiées, de ceux publiés par DEMPSTER et coll. (11) avec les spectres du propane, des chloro- et bromoéthanes et du chloropropane.

Ainsi, nous avons déjà mentionné la vibration $\delta(CH_2)$ située à fréquence plus basse que dans les alcanes. On peut citer également le mouvement $r(CH_2)$ qui se trouve, pour les molécules en CCl_3-CH_2-, mélangé à $\nu_a(CCl_3)$ (49) et dont la fréquence est inférieure, d'environ 40 à 50 cm-1, par rapport aux alcanes ou chloroalcanes.

La répercussion de la présence du groupement CCl_3 sur le reste de la molécule se manifeste surtout pour les vibrations de fréquences inférieures à 1000 cm-1. En effet, les mouvements de $\nu(CCl_3)$, $\delta(CCl_3)$ et $r(CCl_3)$ se couplent, dans cette zone de fréquences, aux vibrations du reste de la molécule : $r(CH_3)$ ou $r(CH_2X)$, $\nu(C-C)$, $\nu(C-X)$, $\delta(CCC)$ et $\delta(CCX)$ (cf. les répartitions d'énergie potentielle : tableaux 1,3,4). Pour les vibrations $r(CH_2)$, $r(CH_2X)$ et $r(CH_3)$, également pour $t(CH_2)$ et $t(CH_2X)$, il est bien connu (45, 140) qu'elles correspondent à des fréquences très variables selon les composés, ce qui résulte de différences de couplages vibrationnels.

Le champ de forces n'est évidemment pas unique, mais permet de rendre compte de façon satisfaisante des fréquences expérimentales (cf. tableaux 1 et 2), et il est en bon accord avec les types de symétrie déterminés par l'étude des rapports de polarisation mesurés en Raman (tableau 1 et par. A). Pour contrôler partiellement ce champ de forces, nous avons calculé le spectre de CCl_3-CH_3. Les fréquences (cf. appendice IV) sont en accord satisfaisant avec l'expérience et les distributions d'énergie potentielle obtenues concordent avec celles de STENGLE et coll. (46).

Résultats

Les fréquences calculées et les distributions d'énergie potentielle des composés étudiés sont rapportées dans les tableau 1-4. L'étude expérimentale des composés 1 et 2 a déjà été effectuée par spectrométrie infra-rouge et Raman dans le cadre de la série $CCl_3-CH_2-CXR_1R_2$, avec X = Cl, Br ; R_1, R_2 = H, CH_3, $C(CH_3)_3$. En particulier, la cristallisation sélective d'un isomère de rotation a permis, pour les composés 1 et 2 (région 1500-450 cm-1,) d'identifier avec certitude les bandes correspondant aux vibrations de l'isomère trans (spectre obtenu à l'état cristallisé) et à certaines vibrations de l'isomère gauche (raies absentes). Les fréquences calculées montrent un bon accord avec l'expérience, l'écart moyen étant au plus de 1,5 %.

.../

Tableau 1 - Spectres I.R. et Raman du trichloro-1,1,1 propane : Fréquences observées [a] et calculées ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) ; distribution d'énergie potentielle.

$\bar{\nu}_{obs.}$				$\bar{\nu}_{calc.}$	Symétrie	Energie potentielle [b] [d] %
I.R.		RAMAN				
$\bar{\nu}$	i [c]	$\bar{\nu}$	ρ_p [c]			
2989		2988		2989	A'	ν'_{4s} (99)
	F		0,60	2989	A"	ν_{4a} (98)
2962	m	2962	dp	2964	A"	ν_{2a} (98)
2944	m	2946	0	2945	A'	ν_{2s} (94)
2933	f	2934	0	2933	A'	ν_{4s} (94)
1464	m			1461	A"	δ_{4a} (92)
		1455	0,68			
1455	F			1454	A'	δ'_{4s} (70) + δ_2(12)
1430	m	1430	0,66	1431	A'	δ_2 (71)
1382	m	1384	0,15	1372	A'	δ_{4s} (75)
1328	m	1330	0,29	1322	A'	w_2 (81) + ν_{c1}(10) + ν_{c_2}(10)
1270	F	1273	0,58	1259	A"	t_2 (81) + r'_4(20)
1107	F	1110	0,68	1101	A'	r_4 (80)
1088	F	1090	0,52	1085	A"	t_2 (49) + r'_4(49)
1066	m	1068	0,13	1072	A'	ν_{c1} (69) + r_4(19) + w_2(13)
929	F	930	0,58	934	A'	w_2 (46) + ν_{c2}(33) + r_4(13)
826	F	828	0,69	819	A"	ν_{1a} (63) + r'_4(26)
777	tF	779	0,70	784	A'	ν'_{1s}(80) + δ'_{1s}(15)
694	F	694	0,71	690	A"	r_2 (56) + ν_{1a}(37)
530	m	531	0,01	529	A'	ν_{1s} (60) + ν_{c1}(20) + $\delta\omega$(20)
non étudié		409	0,06	409	A'	δ_{1s} (65) + δ_{ω}(33)
"	"	343	0,64	335	A"	δ_{1a} (83) + ν_{1a}(17)
"	"	333	0,41	334	A'	δ'_{1s}(85) + ν'_{1s}(14)
"	"	271	0,61	269	A'	δ'_{1s}(70) + δ_{ω} (24)
"	"	247	0,64	255	A"	r'_1 (82) + ν_{1a}(18)
"	"	193	0,65	177	A'	r_1 (75) + δ_{ω} (23)
"	"	130	0,66	131	A"	τ_2 (98)
"	"	90	dp	88	A"	τ_1 (88)

(a) Pour les conditions expérimentales, cf. (1) (Partie Expérimentale).

(b) Les nombres entre parenthèses indiquent les pourcentages d'énergie potentielle. Seules les contributions supérieures à 10% sont mentionnées.

(c) Abréviations : tF, très forte ; F, forte ; m, moyenne ; f, faible ; } , massif ; p, polarisée; dp, dépolarisée (cas où la valeur ρ_p est difficile à préciser).

(d) La nomenclature des vibrations de groupe est donnée dans le tableau 5.

Tableau 2. Fréquences observées* et calculées ($\bar{\nu}$ en cm^{-1}) des conformères des trichloro-1,1,1 halogéno-3 propane.

$CCl_3-CH_2-CH_2-Cl$			$CCl_3-CH_2-CH_2-Br$		
Obs.	Calc.		Obs.	Calc.	
	Trans	Gauche		Trans	Gauche
3016	3019	3018	3033	3033	3033
2975	2972	2972	2979	2981	2980
2963	2965	2963	2963	2963	2963
2945	2945	2945	2940	2945	2945
1452	1442	1453	1446	1440	1455
1432	1429		1430	1426	
1420**		1435	1417**		1420
1380**		1367	1355**		1356
1342	1337		1329	1335	
1280	1284	1271	1283	1284	
			1270**		1258
1254	1251		1220	1213	
1170	1168	1181	1154	1149	1170
-		1158	-		1158
1066	1075	1080	1066	1062	1062
1025	1024	1036	1025	1030	1035
1022	1022		992	997	
958**		965	948**		955
880**		874	858**		857
826	819		809	814	
797	793		784	783	
770**		773	734**		742
720	719				
700	687	710	698	683	700
667**		669			
			656	657	
			580**		582
568	563		548	547	
532**		532	524**		531
446+		440	425+		415
387	398		377	390	
358	346	352	346	339	346
342	338	334	340	337	325
282		276	276		271
255	266		250	262	
248	254	248	243	240	250
228	214		174	174	174
180		190	-		162
175		168			
128	122		115	111	
120	106		110	95	
73	75		66	71	
		52			43
		24			19

* *Pour l'étude expérimentale Infrarouge et Raman, cf.(1).*

** *raies absentes dans le produit cristallisé (isomère trans).*

+ *à partir de 450 cm^{-1}, les fréquences Raman sont rapportées. L'étude de l'état cristallisé n'a été effectuée qu'en Infrarouge.*

Tableau 3 - Répartition d'énergie potentielle des conformères Trans des trichloro-1,1,1 halogéno-3 propanes.

$CCl_3CH_2CH_2Cl$		$CCl_3-CH_2CH_2Br$	
$\bar{\nu}$ Calc.(cm^{-1})	Energie potentielle (%)*,**	$\bar{\nu}$ calc.(cm^{-1})	Energie potentielle (%)*,**
	Symétrie A'		Symétrie A'
2972	ν_{3s}(98)	2972	ν_{3s}(98)
2945	ν_{2s}(98)	2945	ν_{2s}(98)
1442	δ_3 (86)	1440	δ_3 (70) + δ_2(28)
1429	δ_2 (82)	1426	δ_2 (62) + δ_3(30)
1337	W_2 (90)	1335	W_2 (90)
1251	W_3 (78)	1213	W_3 (75)
1075	ν_{c1}(53) + W_2(23) + W_3(23)	1062	W_3 (38) + W_2(34) + ν_{c1}(31)
1024	ν_{c2}(83)	1030	ν_{c2}(81) + W_3(18)
819	ν'_{1s}(70) + δ'_{1s}(28)	814	ν'_{1s}(70) + δ'_{1s}(28)
719	ν_x (60) + $\delta\omega$(24) + δ_x(14)		
		657	ν_x (52) + δ_x(27) + $\delta\omega$(19)
563	ν_{1s}(50) + δ_x(27) + $\delta\omega$(23)	547	ν_{1s}(61) + ν_{c1}(27) + δ_x(10)
398	δ_{1s}(65) + $\delta\omega$(26) + δ_x(11)	390	δ_{1s}(67) + $\delta\omega$(26)
346	δ'_{1s}(80) + ν'_{1s}(10) + δ_x(10)	339	δ'_{1s}(85)
254	δ_x (62) + r_1(28) + ν_{c1}(10)	240	r_1 (43) + δ_x(34) + ν'_{1s}(13)
214	r_1 (58) + ν'_{1s}(21) + $\delta\omega$ (14)	174	r_1 (68) + ν_{c1}(10)
106	$\delta\omega$ (38) + δ_x(38) + r_1(23)	95	$\delta\omega$ (38) + r_1(33) + δ_x(30)
	Symétrie A"		Symétrie A"
3019	ν_{3a}(99)	3033	ν_{3a}(99)
2965	ν_{2a}(99)	2963	ν_{2a}(99)
1284	t_3 (49) + t_2(46)	1284	t_2 (50) + t_3(44)
1168	t_2 (54) + t_3(40)	1149	t_2 (50) + t_3(45)
1022	r_2 (64) + r_3(30)	997	r_2(50) + r_3(34) + t_3(16)
793	ν_{1a}(65) + r_3(23) + δ_{1a}(15)	783	ν_{1a}(65) + r_3(19) + δ_{1a}(14)
687	r_2 (62) + ν_{1a}(36)	683	r_2 (60) + ν_{1a}(36)
338	δ_{1a}(80) + ν_{1a}(19)	337	δ_{1a}(80) + ν_{1a}(15)
266	r'_1(72) + ν_{1a}(15)	262	r'_1(80) + ν_{1a}(17)
122	τ_2 (61) + τ_1(38)	111	τ_2(51) + τ_1(50)
75	τ_1 (89)	71	τ_1(88)

* *Les nombres entre parenthèses indiquent les pourcentages d'énergie potentielle. Seules les contributions supérieures à 10% sont mentionnées.*

** *La nomenclature des vibrations de groupe est donnée dans le tableau 5.*

Tableau 4 - Répartition d'énergie potentielle des conformères gauches des trichloro-1,1,1 halogéno-3 propanes.

$CCl_3-CH_2-CH_2-Cl$		$CCl_3-CH_2-CH_2-Br$	
$\bar{\nu}$ Calc.(cm^{-1})	Energie potentielle (%)*,**	$\bar{\nu}$ calc.(cm^{-1})	Energie potentielle (%)*,**
	Symétrie A		Symétrie A
3018	$\nu_{3a}(99)$	3033	$\nu_{3a}(99)$
2979	$\nu_{3s}(98)$	2980	$\nu_{3s}(98)$
2963	$\nu_{2a}(98)$	2963	$\nu_{2a}(98)$
2945	$\nu_{2s}(97)$	2945	$\nu_{2s}(98)$
1453	$\delta_3(56) + \delta_2(43)$	1455	$\delta_3(67) + \delta_2(26)$
1435	$\delta_2(40) + \delta_3(40) + W_3(18)$	1420	$\delta_2(56) + \delta_3(40)$
1367	$W_2(45) + \delta_2(26) + W_3(20)$	1356	$W_2(48) + W_3(21) + \delta_2(20) + t_3(10)$
1271	$t_3(45) + t_2(42) + W_3(15)$	1258	$t_3(44) + t_2(40) + W_3(14)$
1181	$t_3(56) + t_2(44)$	1172	$t_2(58) + t_3(36)$
1158	$W_2(39) + W_3(39) + t_2(21)$	1158	$W_3(43) + W_2(35) + t_2(28)$
1080	$W_3(50) + W_2(32) + \nu_{c1}(12)$	1062	$W_2(37) + W_3(37) + t_3(16) + \nu_{c1}(10)$
1036	$r_3(41) + t_2(23) + \nu_{c2}(15) + t_3(10)$	1035	$r_3(45) + t_3(16) + r_3(16) + \nu_{C2}(14)$
965	$r_3(69) + r_2(18) + W_2(10)$	955	$r_3(65) + r_2(23) + W_2(12)$
874	$r_2(40) + \nu_{1a}(20) + \delta_{1a}(20)$	857	$r_2(45) + \nu_{1a}(18) + \delta_{1a}(18)$
773	$\nu_{1a}(67) + \delta_{1a}(18) + r_3(18)$	742	$\nu_{1a}(69) + r_3(26)$
710	$\nu_{1a}(60) + r_2(26) + \delta_{1a}(13)$	700	$\nu_{1a}(63) + r_2(22) + \delta_{1a}(12)$
669	$\nu_x(68) + r_2(23)$		
		582	$\nu_x(65) + \delta_x(27) + \delta\omega(18)$
532	$\nu_{1s}(56) + \delta\omega(18) + \nu_{c1}(18)$	524	$\nu_{1s}(63) + \nu_{c1}(27) + \delta_x(10)$
440	$\delta_{1s}(42) + \delta\omega(32) + \delta_x(27)$	415	$\delta_{1s}(58) + \delta\omega(29) + \delta_x(12)$
352	$\delta_{1a}(80) + \nu_{1a}(19)$	346	$\delta_{1a}(80) + \nu_{1a}(20)$
334	$\delta'_{1s}(90)$	325	$\delta'_{1s}(90)$
276	$r'_1(34) + \delta_{1a}(34) + \delta_x(32)$	271	$r'_1(42) + \delta_{1a}(40) + \delta_x(20)$
248	$\delta_x(45) + \delta\omega(35) + r_1(19)$	250	$r_1(44) + \delta\omega(27) + \delta_x(27)$
190	$r_1(46) + \delta_x(40) + \delta\omega(13)$	174	$r_1(45) + \delta\omega(42) + \delta_x(14)$
168	$r_1(76) + \delta\omega(22)$	162	$r_1(75) + r'_1(20)$
52	$\tau_1(50) + \tau_2(50)$	53	$\tau_1(60) + \tau_2(40)$
24	$\tau_2(95)$	19	$\tau_2(85)$

Les nombres entre parenthèses indiquent les pourcentages d'énergie potentielle. Seules les contributions supérieures à 10% sont mentionnées.

** La nomenclature des vibrations de groupe est donnée dans le tableau 5.

Tableau 5 - Nomenclature des vibrations de groupe (pour les expressions analytiques, cf.appendice II).

Groupement	Stretching	Bending	Wagging	Twisting	Rocking	Torsion
CCl_3	ν_{1s} : sym.	δ_{1s} : sym.			r_1:parallèle	
	ν'_{1s}: asym.	δ'_{1s}: asym.			r'_1:perpendi-culaire	
	ν_{1a} : asym.	δ_{1a} : asym.				
$-CH_2$	ν_{2s} : sym.	δ_2	W_2	t_2	r_2	
	ν_{2a} : asym.					
$-CH_2X$ (*)	ν_{3s} : sym.	δ_3	W_3	t_3	r_3	
	ν_{3a} : asym.					
$-CH_3$	ν_{4s} : sym.	δ_{4s} : sym.			r_4:parallèle	
	ν'_{4s}: asym.	δ'_{4s}: asym.			r'_4:perpendi-culaire	
	ν_{4a} : asym.	δ_{4a} : asym.				
C-C-C-X (**)	ν_{c1} : C-C(CCl_3-CH_2)	δ_ω : (CCC)				τ_1(CCl_3-CH_2)
	ν_{c2} : C-C(CH_2-CH_2X)	δ_x : (CCX)				τ_2(CH_2-CH_2X)
	ν_x : C-X					

(*) : 2 : X=Cl ; 3 : X=Br.

(**) : 1 : X=H ; 2 : X=Cl ; 3 : X=Br.

Pour des fréquences supérieures à 500 cm^{-1}, il est intéressant de remarquer la concordance des résultats calculés en termes d'énergie potentielle avec les conclusions tirées des observations expérimentales, en particulier pour les vibrations associées au groupement Cl_3C-CH_2 :

- la répartition d'énergie potentielle des deux bandes situées vers 790 et 820 cm-1 (isomères trans) montre qu'elles correspondent en majorité à ν'_s et ν_a (CCl_3), et résultent de la levée de dégénérescence de la vibration d'élongation de type E (772 cm-1) du chloroforme (passage de la symétrie C_{3v} à C_s) ; effectivement, ces bandes situées vers 760-780 cm-1 dans les composés $CCl_3-CH_2-CHX-CH_3$, sont insensibles à la deutériation ;

- en revanche, la vibration située à 700 cm-1, commune à tous les composés comportant Cl_3C-CH_2- correspond à un mélange de r (CH_2) et ν_a (CCl_3) ; effectivement, elle s'abaisse à 659 et 654 cm-1 dans $CCl_3-CD_2-CHBr-CH_3$ et $CCl_3-CD_2-CHBr-CD_3$;

- la vibration de fréquence 550-560 cm^{-1} (isomère trans), attribuée à ν_s (CCl_3), comprend également les mouvements ν(C-C) de CCl_3-CH_2 et les variations d'angles CCC et CCX ; si l'on considère les autres composés de la série, il faut remarquer que cette bande varie surtout en fonction de la chaîne carbonée et de l'halogène en β du groupement CCl_3, ce qui, en accord avec les observations de GASANOV (49), confirme les résultats donnés par le calcul.

La région des fréquences inférieures à 500 cm^{-1}, comprend les mouvements de bending et de rocking (CCl_3), ainsi que ceux de bending (CCC) et (CCX). Pour les composés 1 t, 2 t, 10 , les vibrations antisymétriques correspondant aux vibrations de groupe δ_a (CCl_3) (340 cm-1) et r (CCl_3) (255cm-1), ne peuvent pas se mélanger à d'autres vibrations de ce domaine de fréquences, par raison de symétrie. Dans le composé CCl_3-CH_3, ces deux bandes* se situent à 340 cm-1 et 240 cm-1

En revanche, les vibrations admettant un plan de symétrie δ_s (CCl_3), δ'_s (CCl_3) et $r_{//}$ (CCl_3) sont couplées avec δ(CCC) et δ(CCX). Dans les composés n'ayant aucune symétrie (1g, 2g), toutes les vibrations de CCl_3 sont fortement couplées avec δ(CCC) et δ(CCX). Les mélanges, qui se produisent entre ces vibrations, peuvent s'expliquer par la proximité des fréquences de chacun de ces mouvements. On peut relier ces dernières remarques à la présence, dans le champ de forces obtenu, de constantes d'interactions entre les groupements CCl_3 et CH_2X : pour les composés 1 et 2, un bon accord avec les fréquences expérimentales inférieures à 500 cm-1 n'a pu être obtenu qu'avec des valeurs élevées de constantes d'interactions entre les vibrations de bending de CCl_3 et de CH_2X (en particulier CCX).

Pour le composé 10, en revanche, seules des constantes d'interactions de faible valeur ont été introduites entres les vibrations de bending des groupements

.../...

---

* Dans le spectre du dérivé $CCl_3-CH_2-CH_2I$, ces deux bandes se retrouvent à 342 cm^{-1} et 247 cm^{-1}.

CCl_3 et CH_3 situés en 1-3. En fait, aucun mélange de ces vibrations de déformations ne doit se produire, leurs fréquences respectives étant trop éloignées. Le seul couplage observé dans la distribution d'énergie potentielle s'effectue entre le rocking antisymétrique de CH_3, dont la fréquence propre se situe dans la région 835-975 cm-1 (925 cm-1 dans le propane (35), 863 cm-1 dans le chloropropane (11) et le stretching antisymétrique de CCl_3, dont la fréquence est voisine (780-820 cm-

Par ailleurs, il faut noter que, même pour les vibrations qualifiées de caractéristiques du groupement CCl_3 (ν_s, ν'_s, ν_a), il existe des écarts de fréquences significatifs entre les conformères t et g des composés 1 et 2. Il semble que la rotation du groupement (C)-CH_2Cl autour de la liaison C-C, affecte non seulement ses propres vibrations (essentiellement ν(C-X), r(CH_2X), t(CH_2X), mais aussi celles du groupement CCl_3. Cette influence se traduit par des modifications importantes des fréquences et des distributions d'énergie potentielle. Dans la mesure où aucune contrainte de symétrie n'empêche les vibrations des groupements voisins d'interférer avec celles de CCl_3 et lorsque leurs fréquences respectives sont assez proches, l'approximation de groupe "CCl_3" n'est plus valable, toute la molécule participant alors aux mouvements.

Conclusion

Comme dans les travaux antérieurs, qui alliaient les déterminations expérimentales et les calculs de fréquences (7,35,44,46), nous avons obtenu une description satisfaisante des spectres et une confirmation des attributions expérimentales.

Nous avons pu rendre compte des variations de fréquences d'un composé à l'autre ou d'un conformère à l'autre en introduisant une interaction mutuelle importante entre le groupement CCl_3 et le reste de la molécule, lorsque celui-ci contient un halogène en bout de chaîne.

o

o o

.../...

A P P E N D I C E S

1) GEOMETRIE

Les paramètres utilisés (142) sont rassemblés ci-dessous.

LIAISONS (Å)	C-H = 1,093 ;	C-C = 1,540 ;	C-Cl = 1,765 ;	C-Br = 1,940
ANGLES (°)	CCH = 109,5 ;	CCC = 109,5 ;	ClCCl= 112,2 ;	HCH = 109,5
MASSES	H = 1,008 ;	C = 12,011 ;	Cl = 35,453 ;	Br = 79,905

2) EXPRESSIONS ANALYTIQUES DES VIBRATIONS DE GROUPE

(coordonnées internes fig. 1)

	Groupement CCl_3	Groupement CH_3
ν_s	$1/\sqrt{3}\ (\Delta\ell_1+\Delta\ell_2+\Delta\ell_3)$	$1/\sqrt{3}\ (\Delta d_1+\Delta d_2+\Delta d_3)$
ν'_s	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta\ell_1-\Delta\ell_2-\Delta\ell_3)$	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta d_1-\Delta d_2-\Delta d_3)$
ν_a	$1/\sqrt{2}\ (\Delta\ell_2-\Delta\ell_3)$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta d_2-\Delta d_3)$
δ_s	$1/\sqrt{6}\left[(\Delta a_1+\Delta a_2+\Delta a_3)-(\Delta b_1+\Delta b_2+\Delta b_3)\right]$	$1/\sqrt{6}\left[(\Delta\alpha_1+\Delta\alpha_2+\Delta\alpha_3)-(\Delta\beta_1+\Delta\beta_2+\Delta\beta_3)\right]$
δ'_s	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta a_1-\Delta a_2-\Delta a_3)$	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta\alpha_1-\Delta\alpha_2-\Delta\alpha_3)$
δ_a	$1/\sqrt{2}\ (\Delta a_2-\Delta a_3)$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta\alpha_2-\Delta\alpha_3)$
$r_{//}$	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta b_1-\Delta b_2-\Delta b_3)$	$1/\sqrt{6}\ (2\Delta\beta_1-\Delta\beta_2-\Delta\beta_3)$
$r_{\perp}$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta b_2-\Delta b_3)$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta\beta_2-\Delta\beta_3)$

	Groupement CH_2	Groupement CH_2-X
ν_{C-X}		R_X
ν_s	$1/\sqrt{2}\ (\Delta r_1+\Delta r_2)$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta r_3+\Delta r_4)$
ν_a	$1/\sqrt{2}\ (\Delta r_1-\Delta r_2)$	$1/\sqrt{2}\ (\Delta r_3-\Delta r_4)$
δ	$\Delta\delta$	$\Delta\delta_x$
W	$1/2\ (\Delta\gamma_1+\Delta\gamma_2-\Delta\gamma'_1-\Delta\gamma'_2)$	$1/2\ (\Delta\gamma_3+\Delta\gamma_4-\Delta\gamma'_3-\Delta\gamma'_4)$
t	$1/2\ (\Delta\gamma_1-\Delta\gamma_2+\Delta\gamma'_1-\Delta\gamma'_2)$	$1/2\ (\Delta\gamma_3-\Delta\gamma_4+\Delta\gamma'_3-\Delta\gamma'_4)$
r	$1/2\ (\Delta\gamma_1-\Delta\gamma_2-\Delta\gamma'_1+\Delta\gamma'_2)$	$1/2\ (\Delta\gamma_3-\Delta\gamma_4-\Delta\gamma'_3+\Delta\gamma'_4)$

3) CHAMP DE FORCES

Les constantes de forces obtenues sont rapportées dans les tableaux suivants : leur dénomination correspond à la nomenclature habituelle (7,38). Ces constantes sont définies en fonction des coordonnées internes représentées dans la figure 1. Les chiffres mentionnés entre parenthèses indiquent le ou les composés concernés :

(1) CCl_3-CH_2-CH_3

(2) CCl_3-CH_2-CH_2Cl : t = trans ; g = gauche

(3) CCl_3-CH_2-CH_2Br : t = trans ; g = gauche

Pour illustrer cette nomenclature, nous donnons ci-dessous quelques exemples.

Exemples : 1) K_X : $\ell_1(1,2,3)$

K_X est la constante d'élongation d'une liaison C-Cl (par exemple ℓ_1) de CCl_3 pour les composés 1,2,3.

2) $f\omega\gamma^t_{(x)}$: ω, $\beta_1(1)$; ω, $\gamma_3(2g,3g)$

$f\omega\gamma^t_{(x)}$ est la constante d'interaction entre $\Delta(C_1C_2C_3)$ (ω) et $\Delta(C_2C_3H_1)$ de CH_3 (β_1) (composé 1) ou de CH_2X (γ_3) (composés 2 et 3, formes gauches), telle que les liaisons C_1C_2 et C_3H_1 soient en position anti.

STRETCHING

nom	coordonnées (composés)	valeur
K_x	$\ell_1(1,2,3)$	3,338
K_d	$d_1(1)$	4,812
K_r	$r_1(1,2,3)$	4,757
$K_r(x)$	$r_3(2)$	4,891
-	$r_3(3)$	4,935
K_R	$R_2(1)$	4,663
$K_R(x)$	$R_1(1,2,3)$	3,426
$K_R(x)$	$R_2(2,3)$	4,710
K_x	$R_x(2)$	3,300
-	$R_x(3)$	2,825

STRETCHING-STRETCHING

F_x	$\ell_1,\ell_2(1,2,3)$	0,993
F_d	$d_1,d_2(1)$	0,068
F_r	$r_1,r_2(1,2,3)$	0,093
$F_r(x)$	$r_3,r_4(2)$	0,051
-	$r_3,r_4(3)$	0,038
F_R	$R_1,R_2(1,2,3)$	0,284
F_{Rx}	$R_2,R_x(2)$	0,971
	$R_2,R_x(3)$	0,997
F_{RX}	$\ell_1,R_1(1,2,3)$	-0,053

STRETCHING-BENDING

F_{Xb}	$\ell_1,b_1(1,2,3)$	0,318
F'_{Xb}	$\ell_1,b_3(1,2,3)$	0,429
F_{Xa}	$\ell_1,a_3(1,2,3)$	0,854
F'_{Xa}	$\ell_1,a_1(1,2,3)$	-0,098
F_{Rb}	$R_1,b_1(1,2,3)$	0,028
F_{Ra}	$R_1,a_1(1,2,3)$	-0,031
$F_{R\omega}$	R_1,ω ; R_2,ω (1,2,3)	0,403
$F_{R\gamma}$	$R_1,\gamma_1(1,2,3)$; $R_2\beta_1(1)$	0,100
$F'_{R\gamma}$	$R_1,\gamma'_1(1,2,3)$	-0,076
$F_{R\gamma}(x)$	$R_2,\gamma_3(2,3)$	0,262
$F_{R\theta}(x)$	$R_2,\theta_3(2)$	-0,039
-	$R_2,\theta_3(3)$	-0,070

nom	coordonnées (composés)	valeur
$F_{R\psi}(x)$	R_2,ψ (2)	0,345
-	R_2,ψ (3)	0,350
$F_{x\psi}(x)$	R_x,ψ (2)	0,485
	R_x,ψ (3)	0,426
$F_{x\theta}(x)$	$R_x,\theta_3(2)$	0,214
	$R_x,\theta_3(3)$	0,517
$F_{X\omega}=F_{x\omega(*)}$	$\ell_1,\omega(1,2,3)$; $R_x\omega(2)$	0,130
$F_{x\omega}$	$R_x\omega(3)$	0,114
$F_{X\psi}=F_{xb(*)}$	$\ell_1,\psi(2t)$; $R_x b_1(2t)$	0,170
	$\ell_1,\psi(3t)$	0,020
F_{xb}	$R_x,b_1(3t)$	0,040
$F'_{X\psi}=F'_{xb(*)}$	$\ell_3,\psi(2g)$; $R_x,b_3(2g)$	0,080
	$\ell_3,\psi(3g)$	0,270
F'_{xb}	$R_x,b_3(3g)$	-0,070

BENDING

H_a	$a_1(1,2,3)$	1,200
H_b	$b_1(1,2,3)$	1,110
H_α	$\alpha_1(1)$	0,530
H_β	$\beta_1(1)$	0,615
H_δ	δ (1,2,3)	0,455
H_γ	$\gamma_1(1,2,3)$	0,643
$H_\delta(x)$	$\delta_x(2)$	0,496
	$\delta_x(3)$	0,507
$H_\gamma(x)$	$\gamma_3(2,3)$	0,648
$H_\theta(x)$	$\theta_3(2)$	0,756
	$\theta_3(3)$	0,703
H_ω	ω (1,2,3)	1,138
H_ψ	ψ (2)	1,177
	ψ (3)	1,510
τ_1	$h_1(1,2,3)$	0,130
τ_2	$h_2(1)$	0,030
	$h_2(2,3)$	0,252

BENDING-BENDING

Nom	Coordonnées (composés)	valeur
F_b	$b_1, b_2(1,2,3)$	0,090
F_{ab}	$b_1, a_3(1,2,3)$	-0,280
F_a	$a_1, a_3(1,2,3)$	-0,458
F_β	$\beta_1, \beta_2(1)$	0,129
F_γ	$\gamma_1, \gamma_2; \gamma'_1, \gamma'_2(1,2,3)$	-0,021
F'_γ	$\gamma_1, \gamma'_1(1,2,3)$	0,015
$F_\gamma(x)$	$\gamma_3, \gamma_4(2,3)$	-0,021
$F_{\gamma\beta}(x)$	$\gamma_3, \beta_3(2)$	0,052
	$\gamma_3, \beta_3(3)$	0,043
$F_\theta(x)$	$\theta_3, \theta_4(2,3)$	0,015
$f_{b\gamma}{}^t{}_g$	$b_3, \gamma_1(1,2,3)$	0,130
$f_{b\gamma}{}^g{}_t$	$b_3, \gamma_2(1,2,3)$	0,140
$f_{a\gamma}{}^t{}_g$	$a_3, \gamma_1(1,2,3)$	-0,027
$f_{a\gamma}{}^g{}_t$	$a_3, \gamma_2(1,2,3)$	0,071
$f'_{b\gamma}{}^t{}_g$	$b_3, \gamma'_1(1,2,3)$	0,150
$f'_{b\gamma}{}^g{}_t$	$b_3, \gamma'_2(1,2,3)$	0,218
$f'_{a\gamma}{}^t{}_g$	$a_3, \gamma'_1(1,2,3)$	0,017
$f'_{a\gamma}{}^g{}_t$	$a_3, \gamma'_2(1,2,3)$	0,050
$f_{b\omega}{}^t{}_t = f_{a\omega}{}^t{}_t$ (*)	$b_1, \omega(1,2,3); \omega, \psi(2t)$	-0,094
$f_{b\omega}{}^g{}_g = f_{a\omega}{}^g{}_g$ (*)	$b_3, \omega(1,2,3); \omega, \psi(2g)$	0,050
$f_{a\omega}{}^t{}_t$	$\omega, \psi(3t)$	0,026
$f_{a\omega}{}^g{}_g$	$\omega, \psi(3g)$	0,050
$f_{\omega\gamma}{}^t{}_t(x)$	$\omega, \beta_1(1); \omega, \gamma_3(2g,3g)$	0,043
$f_{\omega\gamma}{}^g{}_g(x)$	$\omega, \beta_2(1); \omega, \gamma_3(2t,3t)$	-0,125
$f_{\gamma\gamma}{}^t{}_t(x)$	$\gamma'_1, \beta_3(1); \gamma'_1, \gamma_4(2t,3t)$ $\gamma'_2, \gamma_4(2g,3g)$	0,090
$f_{\gamma\gamma}{}^g{}_g(x)$	$\gamma'_1, \beta_1(1); \gamma'_1, \gamma_3(2,3)$	-0,095
$h_{b\psi}$	$b_1, \psi(2t)$	-0,090
	$b_1, \psi(3t)$	0,066
$h'_{b\psi}$	$b_1, \psi(2g); b_3, \psi(2t)$	
	$b_1, \psi(3g); b_3, \psi(3t)$	0,018
$h_{b\gamma}{}^e{}_b(x)$	$b_1, \beta_1(1); b_1, \gamma_3(2g,3g)$	-0,020
$h_{b\psi}$	$b_3, \psi(2g)$	-0,050
	$b_3, \psi(3g)$	-0,112

Nom	Coordonnées (composés)	valeur
$h_{b\psi}{}^c$	$b_2, \psi(2g)$	-0,090
	$b_2, \psi(3g)$	0,066
$h_{b\gamma}{}^e(x)$	$b_3, \beta_3(1); b_3, \gamma_4(2t,3t)$ $b_2, \gamma_4(2g,3g)$	0,050
$h_{b\gamma}{}^c(x)$	$b_3, \beta_2(1); b_3, \gamma_3(2t,3t);$ $b_3, \gamma_4(2g,3g)$	-0,021
$h_{a\psi}$	$a_3, \psi(2t)$	-0,660
	$a_3, \psi(3t)$	-0,660
$h_{a\gamma(x)}$	$a_3, \beta_1(1); a_3, \gamma_3(2g,3g)$	0,090
$h_{a\psi}{}^e$	$a_3, \psi(2g)$	-0,059
	$a_3, \psi(3g)$	0,040
$h_{a\psi}{}^c$	$a_2, \psi(2g)$	-0,572
	$a_2, \psi(3g)$	-0,630
$h_{a\gamma}{}^e(x)$	$a_3, \beta_3(1); a_3, \gamma_4(2t,3t);$ $a_2, \gamma_4(2g,3g)$	-0,045
$h_{a\gamma}{}^c(x)$	$a_3, \beta_2(1); a_3, \gamma_3(2t,3t);$ $a_3, \gamma_4(2g,3g)$	0,100
$h'_{a\psi}{}^e$	$a_1, \psi(2g)$	-0,059
	$a_1, \psi(3g)$	-0,042
$h'_{a\psi}{}^c$	$a_1, \psi(2t)$	-0,298
	$a_1, \psi(3t)$	-0,305
$h_{a\theta}$	$a_3, \theta_4(2t)$	-0,247
	$a_3, \theta_4(3t)$	-0,263
$h'_{a\theta}$	$a_3, \theta_3(2t)$	-0,199
	$a_3, \theta_3(3t)$	-0,158
$h_{a\theta}{}^e$	$a_3, \theta_3(2g)$	-0,009
	$a_3, \theta_3(3g)$	-0,030
$h_{a\theta}{}^c$	$a_2, \theta_3(2g)$	-0,059
	$a_2, \theta_3(3g)$	-0,319
$h'_{a\theta}{}^e$	$a_3, \theta_4(2g)$	-0,076
	$a_3, \theta_4(3g)$	-0,051
$h'_{a\theta}{}^c$	$a_2, \theta_4(2g)$	-0,048
	$a_2, \theta_4(3g)$	-0,305
$h''_{a\theta}{}^e$	$a_1, \theta_4(2g)$	0,095
	$a_1, \theta_4(3g)$	0,359

* égalité pour le composé 2 seulement.

Note : Les constantes de force de stretching sont exprimées en mdyn/Å, de stretch-bend en mdyn/rd, de bending en mdyn Å/(rd)^2.

Figure 1 : Coordonnées internes

Liaisons :

l_1 = C_1-Cl_1

l_2 = C_1-Cl_2

l_3 = C_1-Cl_3

R_1 = C_1-C_2

r_1 = C_2-H_1

r_2 = C_2-H_2

R_2 = C_2-C_3

r_3 = C_3-H_3

r_4 = C_3-H_4

R_X = C_3-X

d_1 = C_3-H'_1

d_2 = C_3-H'_2

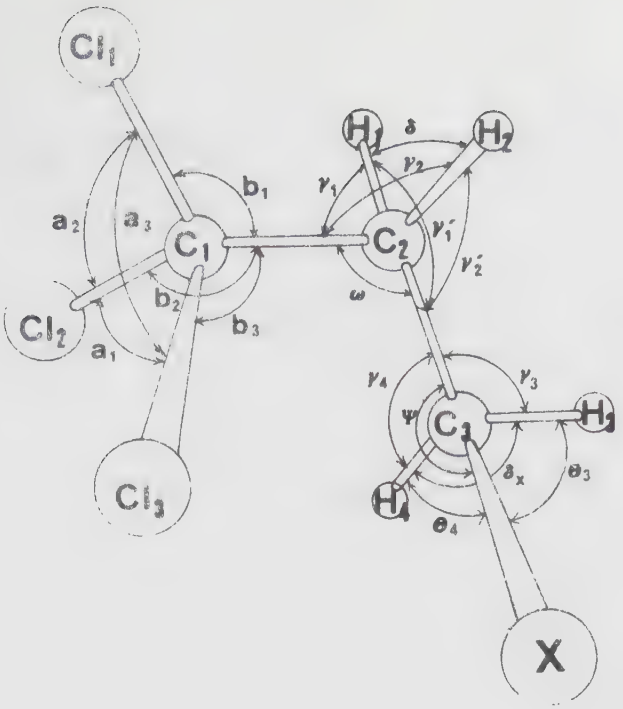
d_3 = C_3-H'_3

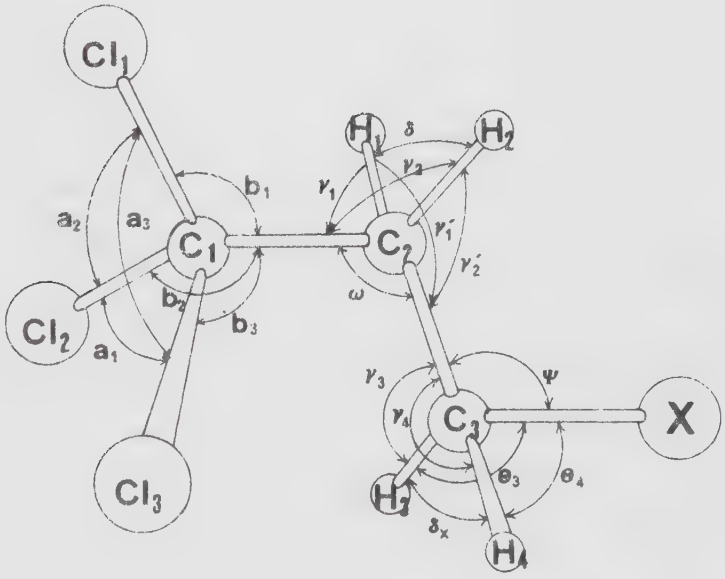
Dièdres :

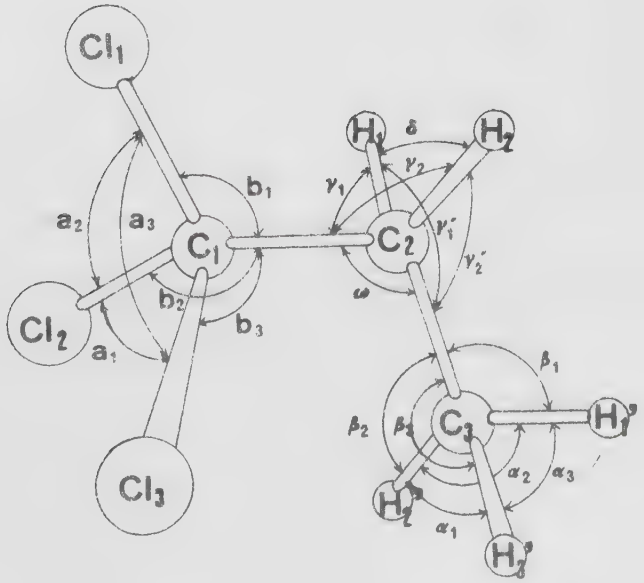
h_1 = Cl_1 C_1 C_2 C_3

h_2 = C_1 C_2 C_3 X ou C_1 C_2 C_3 H'_1

.../...


Cl1
H1
δ
H2
γ2
b1
γ1
a2
a3
C1
C2
γ1'
γ2'
Cl2
b2
ω
b3
a1
γ4
γ3
ψ
C3
H3
δx
θ3
H4
θ4
Cl3
X


Cl1
H1
δ
H2
γ2
b1
γ1
a2
a3
C1
C2
γ1'
γ2'
Cl2
b2
ω
b3
a1
γ3
ψ
γ4
C3
X
θ3
θ4
H3
δx
H4
Cl3


Cl1
H1
δ
H2
γ2
b1
γ1
a2
a3
C1
C2
γ1'
γ2'
Cl2
b2
ω
b3
a1
β1
β2
β3
C3
H3'
α2
α3
H2
α1
H3''
Cl3

4) Fréquences observées et calculées de CCl_3-CH_3- Distribution d'énergie potentielle

νobs. (cm^{-1})	νcalc. (cm^{-1})	Distribution E.P.
Symétrie A		
2938	2936	ν_s(C-H) (99)
1378	1379	$\delta_s(CH_3)$ (96)
1076	1069	ν_{C-C}(84) + $\nu(CCl_3)$ (14)
525	532	$\nu_s(CCl_3)$ (70) + ν_{C-C} (22)
345	347	$\delta_s(CCl_3)$ (90)
Symétrie E		
3004	3004	ν(C-H) (98)
1450	1450	$\delta(CH_3)$ (98)
1084	1092	$r(CH_3)$ (90)
711	714	$\nu(CCl_3)$ (70)+$\delta(CCl_3)$ (16 +$r(CH_3)$ (16
333	336	$\delta(CCl_3)$ (90)
242	256	$r(CCl_3)$ (90)

H_α = 0,482 ; H_β = 0,622 ; Kd = 4,854

C - EVALUATION DES DIFFERENCES D'ENTHALPIES ENTRE CONFORMERES

1) METHODE

2) RESULTATS ET DISCUSSION

Tableau 1 "Différences d'enthalpies (ΔH) entre conformères (composés 6 et 7").

3) CONDITIONS EXPERIMENTALES

1 - METHODE

D'après la loi de Beer-Lambert, l'intensité A d'une bande d'absorption est reliée à la concentration c du composé :

$$A = \varepsilon C l \qquad (1)$$

l = épaisseur de la cellule

ε = coefficient d'extinction molaire ; sa définition dépend de celle de A : si A est la densité optique au maximum d'absorption, ε est le coefficient ε_ν à la fréquence νmaximum ; si A est l'intensité intégrée, ε est le coefficient intégré :

$$\bar{\varepsilon} = \int_\nu \varepsilon_\nu d\nu$$

Lorsque la molécule possède deux conformères en équilibre, le problème se ramène à la mesure des intensités A_t et A_g de bandes appartenant aux isomères t et g.

$$\frac{A_t}{A_g} = \frac{\varepsilon t}{\varepsilon g} \frac{Ct}{Cg} \qquad (2)$$

Le rapport $\frac{Ct}{Cg}$ des populations des deux conformères, correspond à la constante K de l'équilibre conformationnel, elle-même directement liée à la différence d'enthalpie libre ΔG_{t-g} entre les deux isomères :

$$k = e^{-\Delta G_{t-g}/RT} = \frac{Ct}{Cg}$$

$$\text{donc : } \frac{At}{Ag} = \frac{\varepsilon t}{\varepsilon g} e^{-\Delta G_{t-g}/RT} \text{ ou } \text{Log } \frac{At}{Ag} = \text{Log } \frac{\varepsilon t}{\varepsilon g} - \Delta G_{t-g}/RT \qquad (3)$$

En remplaçant ΔG_{t-g} par sa valeur $\Delta H_{t-g} - T\Delta S_{t-g}$

$$\text{Log } \frac{At}{Ag} = \text{Log } \frac{\varepsilon t}{\varepsilon g} + \frac{\Delta S_{t-g}}{R} - \frac{\Delta H_{t-g}}{RT} \qquad (4)$$

D'après l'équation (4), on voit que ΔH_{t-g} ne peut être calculé que si le rapport des coefficients d'extinction molaire est connu. Pour un mélange dont les constituants sont isolables les valeurs de ces coefficients sont aisément déterminables. Dans le cas d'un équilibre conformationnel, les fréquences ν_t et ν_g étant différentes pour des vibrateurs semblables, ε_t et ε_g sont, à priori, différents et ne peuvent pas être évalués expérimentalement. Pour éliminer cette indétermination, il est habituel de faire l'hypothèse (143) que le rapport $\frac{\varepsilon t}{\varepsilon g}$ n'est pas fonction de la température. Par ailleurs, on voit qu'il est nécessaire d'admettre que ΔH_{t-g} et S_{t-g} sont également indépendants de la température . Ces dernières hypothèses ont jusqu'à présent été admises, et vérifiées dans certains cas (144).

.../...

Si l'invariance de ΔS et ΔH est raisonnable, dans un domaine restreint de température, l'indépendance du rapport ε_t avec la température est beaucoup plus contestable. La plupart des auteurs ε_g calculent ainsi des ΔH et même parfois des ΔS (23) entre conformères, en admettant implicitement ces hypothèses. Il est vrai que les résultats obtenus sont toujours plausibles, mais les travaux de VAN HAVERBEKE (145) montrent qu'il faut rester très prudent quant à la précision des grandeurs déterminées. En effet, cet auteur a étudié des dérivés "conformationnellement homogènes" (les deux espèces en équilibre sont identiques), tels que les dichloro et dibromo 1-4 et 1-2 cyclohexanes cis ; l'analyse des variations des intensités des bandes ν(C-X) axiale et équatoriale conduit, dans certains cas, à une valeur "fictive" de ΔH, qui peut atteindre $\pm$ 300 cal. mole^{-1}, alors que la valeur trouvée devrait être nulle.

En première approximation, il est donc raisonnable de penser que les hypothèses utilisées conduisent à une évaluation de la différence d'enthalpie ΔH à $\pm$ 300 cal. mole^{-1}. Indépendamment de tout effet conformationnel, le comportement d'une bande d'absorption en infra-rouge s'avère complexe, et peut aider à préciser les limites de l'hypothèse concernant l'invariance du rapport $\varepsilon_t/\varepsilon_g$ avec la température.

Une analyse détaillée du problème ayant déjà été faite par VAN HAVERBEKE (145), nous rapporterons seulement quelques exemples qui permettront de mieux préciser les difficultés de ce type d'études.

En phase gazeuse, on observe généralement un accroissement de l'intensité des bandes d'absorption avec la température. Par contre, en phase liquide, c'est le plus souvent une diminution qui est observée.

Pour la phase gazeuse, un certain nombre de formules théoriques ont été proposées (146,147,148), mais l'augmentation d'intensité observée ne correspond pas toujours à celle prévue par le calcul. Différentes explications de ces divergences ont été énoncées (147,148,149) : importance des facteurs anharmoniques, réémission de lumière par le composé étudié, interactions intermoléculaires.

Il est prouvé expérimentalement que toutes les bandes d'absorption d'un même composé ne présentent pas le même effet de température ; les comportements des bandes se différencient sans qu'il soit possible de mettre en évidence une corrélation avec le type de vibrateur. Par exemple, BAZHULIN et SMIRNOV (149, 150) ont montré l'impossibilité de distinguer les bandes de déformation de celles d'élongation, ou les bandes de vibrateurs polaires, de celles de vibrateurs non polaires.

Dans des molécules aromatiques simples comme le toluène, le chlorobenzène, l'aniline ou le nitrobenzène (151), l'effet de température sur les vibrations ν(C-H) du cycle est à peu près nul pour les deux premières, positif pour la troisième et négatif pour la dernière. Le comportement des bandes ν(C-H) de CH_3 dans le toluène est tout aussi déconcertant (151) : l'intensité de la vibration ν_s varie très peu avec la température, tandis que celle de ν_a décroît non linéairement.

.../...

De plus, SMIRNOV (152) constate que, pour des molécules polaires (acétone, chloroforme) en solution dans des solvants polaires et non polaires, l'effet de température est plus important quand la constante diélectrique du milieu est élevée.

D'une manière générale, les interactions intermoléculaires sont considérées comme prépondérantes (150,151,152, 153,154) dans le phénomène des variations d'intensité des bandes d'absorption avec la température. Cependant, il est certain que ces facteurs font partie d'un ensemble très complexe dont il est difficile a priori de prévoir l'importance relative, dans une molécule donnée.

Si l'on veut appliquer ces quelques remarques au problème de l'analyse conformationnelle, il paraît difficile de considérer comme évidente l'hypothèse de l'invariance de $\frac{\varepsilon t}{\varepsilon g}$ avec la température ; mais à défaut d'une meilleure approche, elle est toujours utilisée.

Les données de la littérature concernent le plus souvent des molécules halogénées en équilibre conformationnel et les bandes considérées pour déterminer la différence d'enthalpie entre isomères correspondent aux élongations ν(C-X) (6,18,21,22,33,34,155,156,157,158,159,160). En effet, ces vibrations ont l'avantage d'être relativement pures et bien séparées. On trouve également des travaux où les auteurs (6,37) utilisent des couples de bandes sans se préoccuper de la similitude des mouvements qu'elles représentent, dans les isomères considérés.

L'évaluation de la différence d'énergie entre conformères se ramène donc à effectuer à chaque température les rapports des aires ou des densités optiques au maximum d'absorption, des bandes caractéristiques de chaque isomère. Afin que ces mesures ne soient pas trop entachées d'erreurs, il faudra, autant que possible, faire un choix judicieux des bandes à étudier. On s'attachera à considérer :

a) dans la mesure du possible, des bandes correspondant à des vibrateurs semblables dans chaque conformère

b) des bandes d'une intensité comprise entre 90 % et 20 % de transmission (en dehors de ces limites les imprécisions sont très grandes)

c) des bandes suffisamment distinctes, car la résolution d'un massif est toujours complexe et incertaine.

2) RESULTATS ET DISCUSSION

Les molécules que nous avions à étudier ne se prêtaient pas particulièrement bien à une étude simple. En effet, pour tous les composés et principalement 1,5, 6,7, le domaine de vibration ν(C-X) est très encombré par la présence des bandes de vibration, larges et intenses, du groupement CCl_3. Dans les autres cas, les intensités des bandes ν(C-X) des isomères les moins stables sont trop faibles pour être étudiées (1,2,3) ou sont de fréquences trop voisines (4)

Pour les composés 1,4,5 (cf. fig. 1,2,3), les conditions énoncées ne sont donc pas réalisées. Néanmoins, une tentative de résolution a été effectuée à l'aide de l'analyseur de courbes Du Pont 310 *, mais aucun résultat cohérent n'a été obtenu.

---

* Nous remercions Mr. Le Professeur P. MARONI (Université Paul Sabatier, TOULOUSE), qui a mis cet appareil à notre disposition.

fig.1 $Cl_3C\ CH_2\ CH_2\ Cl$ T = 25 °C

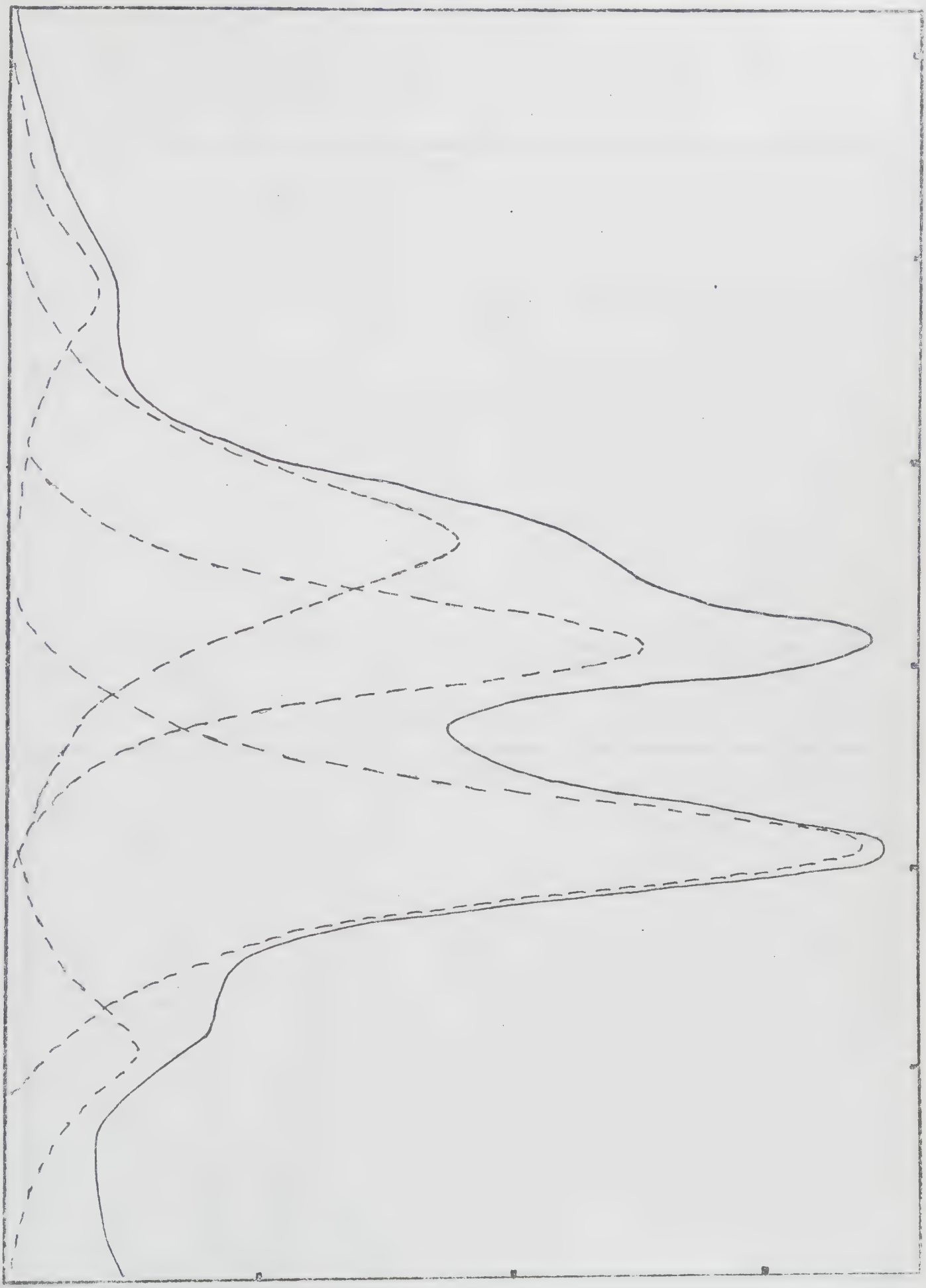
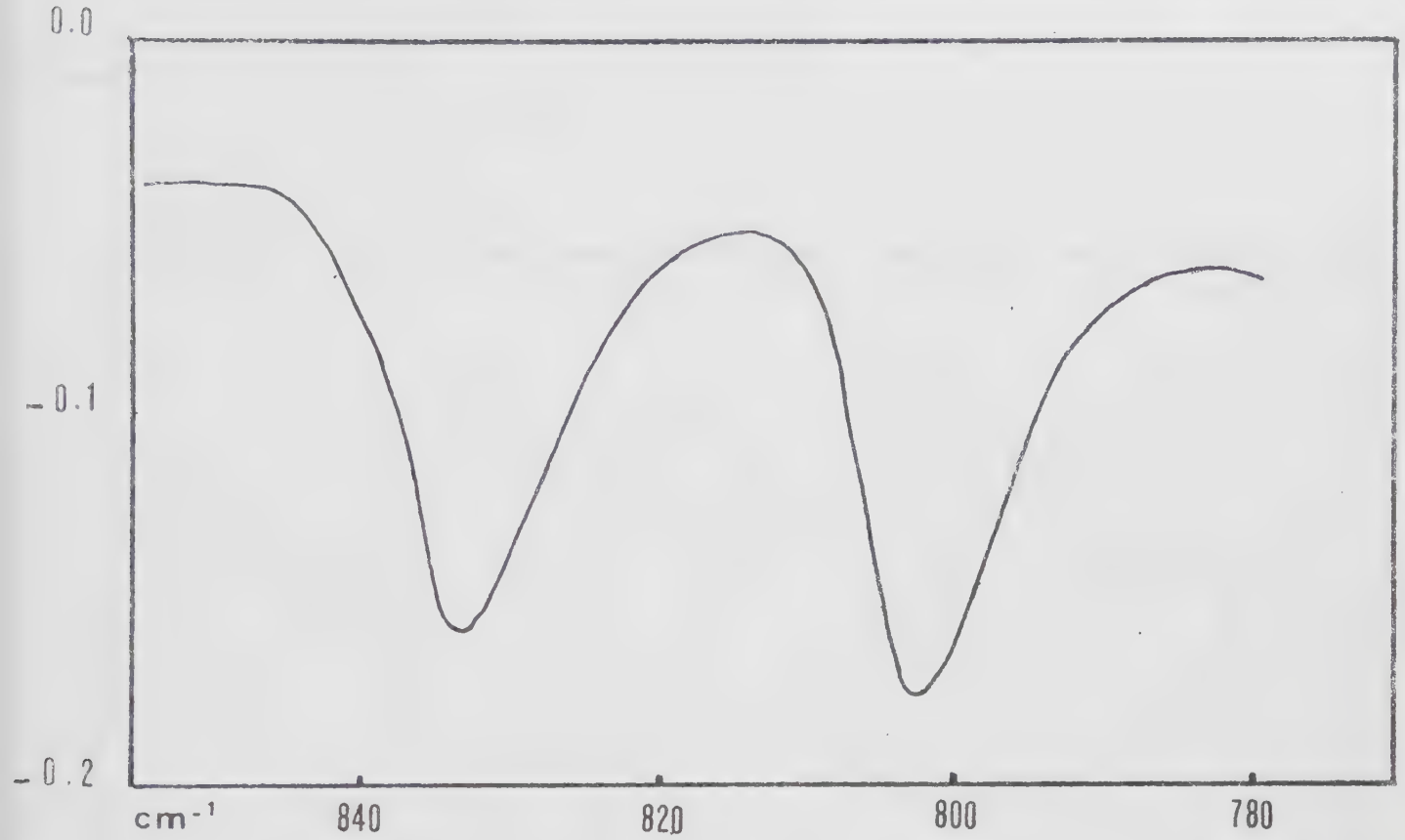


fig. 2 $Cl_3C - CH_2 - CCl(CH_3)_2$ T = 25 °C



$Cl_3C - CH_2 - CHCl - CH_3$ T= 25 °C

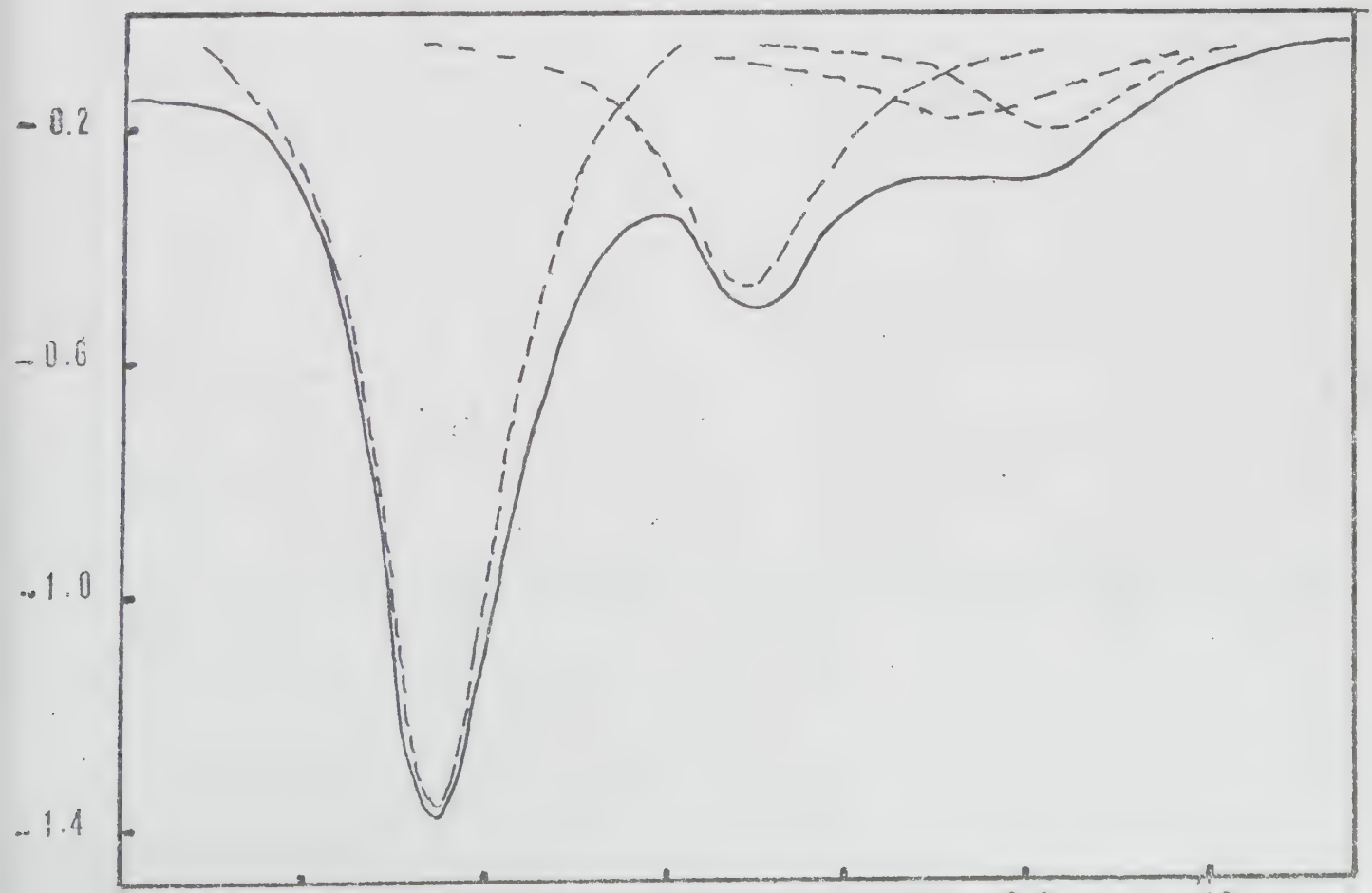
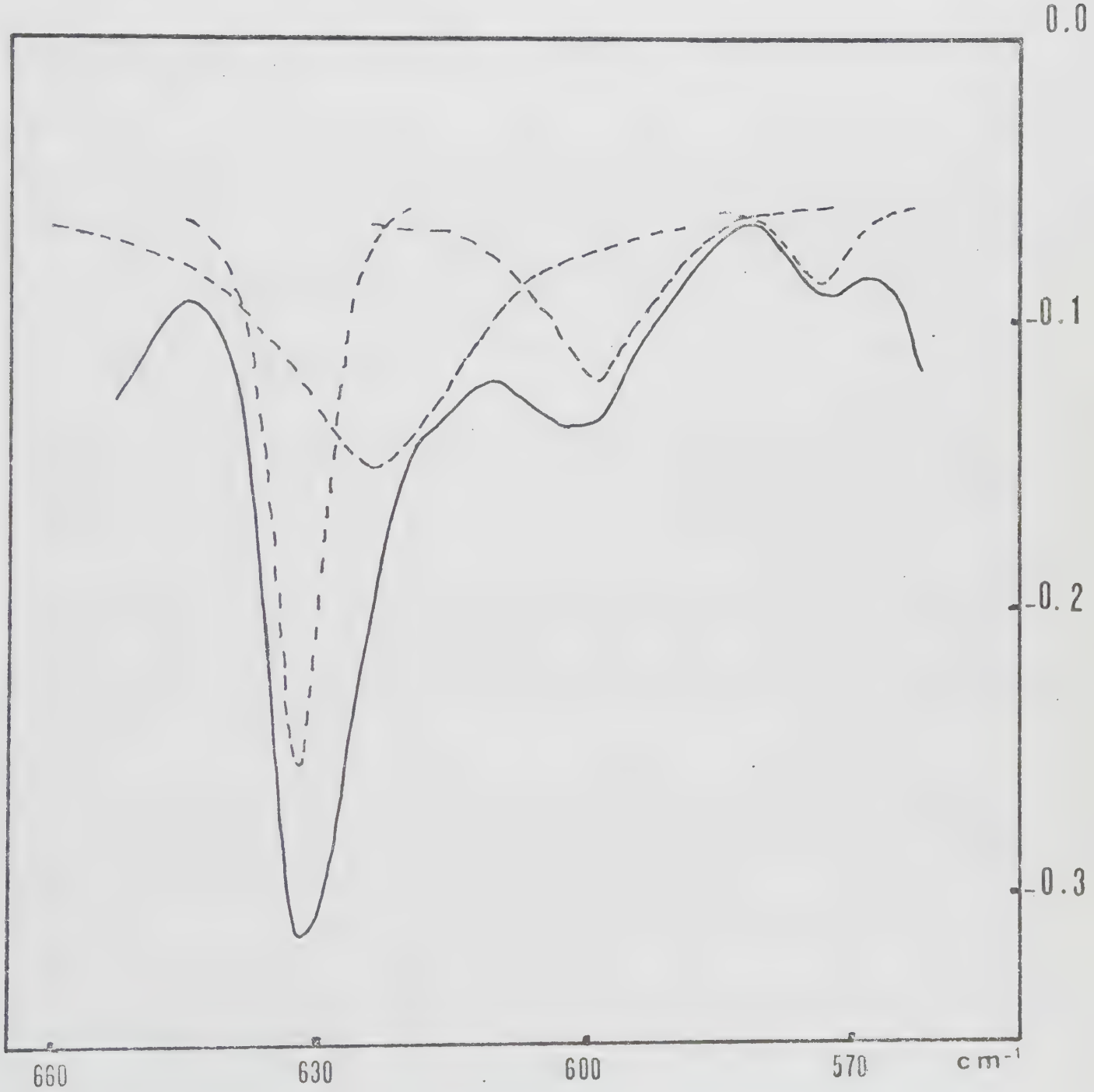


fig. 3 $Cl_3C-CH_2-CHBr-CH_3$ T= 25 °C



En ce qui concerne les composés 6 et 7, la situation est légèrement plus favorable ; cependant, nous n'avons envisagé le problème que d'un point de vue semi-quantitatif. Dans l'impossibilité d'utiliser des bandes ν(C-X), nous avons été contraints, comme certains auteurs (161), de prendre des bandes situées dans la région 1000-800 cm-1 (supposées correspondre aux vibrations ν(C-C) + r (CH_3) pour les deux isomères (cf. chapitre I.A.). Nous avons considéré trois couples de bandes (tableau 1, $\bar{\nu}$ en cm-1), à cinq températures (-75°, -50°, -25°, 0°, 25°C).

La proximité de ces bandes a nécessité, malgré tout, la résolution des massifs II et III (fig. 2, 4, 5, 6) à l'aide de l'analyseur de courbes Du Pont (hypothèse d'une fonction de Lorentz).

Tous les spectres des composés en solution dans le sulfure de carbone à une concentration voisine de 0,2 M ont été enregistrés sans cellule de compensation pour le solvant. En effet, la présence de la bande très large et très dissymétrique du sulfure de carbone vers 850 cm-1 dont l'intensité varie considérablement avec la température empêche une compensation convenable. Les spectres du solvant pur ont été enregistrés aux mêmes températures que les solutions (les précisions expérimentales sont données dans le paragraphe I.C.3).

Les couples de bandes considérés ont été retracés en tenant compte de l'absorption propre du solvant.

L'impossibilité d'intégrer les surfaces dans un domaine convenable (au moins trois fois la demi-largeur de la bande, de chaque côté du maximum (161,162) de fréquences, justifie l'utilisation de la densité optique au maximum. Par ailleurs, il a été montré que les valeurs obtenues par cette méthode étaient comparables à celles fournies par l'évaluation des surfaces (145).

Pour les deux composés, la valeur de ΔH calculée à partir du couple II est surestimée par rapport aux deux autres dont les valeurs sont comparables. Ce résultat peut s'expliquer par la résolution imprécise du massif II. En effet, l'écart entre les deux bandes étant faible ($\Delta\bar{\nu}$ = 4 ou 6 cm-1), leur étude à l'analyseur de courbe conduit à une indétermination ; plusieurs solutions pouvant être obtenues en modifiant les hauteurs et les largeurs à mi-hauteur de chacune des courbes de Lorentz.

Il est possible de chiffrer approximativement l'incertitude sur ΔH à 50 %, calculée sur la base d'une incertitude globale de 25 % sur les mesures (en tenant compte de divers facteurs : reproductibilité des mesures, imprécision des tracés des spectres du solvant et de la solution, incertitude dans la résolution des bandes et dans le tracé de la ligne de base).

Les incertitudes liées aux hypothèses sont vraisemblablement plus importantes que les erreurs expérimentales.

Dans ces conditions, nous ne retiendrons que l'aspect semi-quantitatif des résultats du tableau 1 :

.../...

fig. 4 $Cl_3C-CH_2-CBr(CH_3)_2$ T = 25 °C

fig. 5 $Cl_3C-CH_2-CCl(CH_3)_2$ T= 25 °C

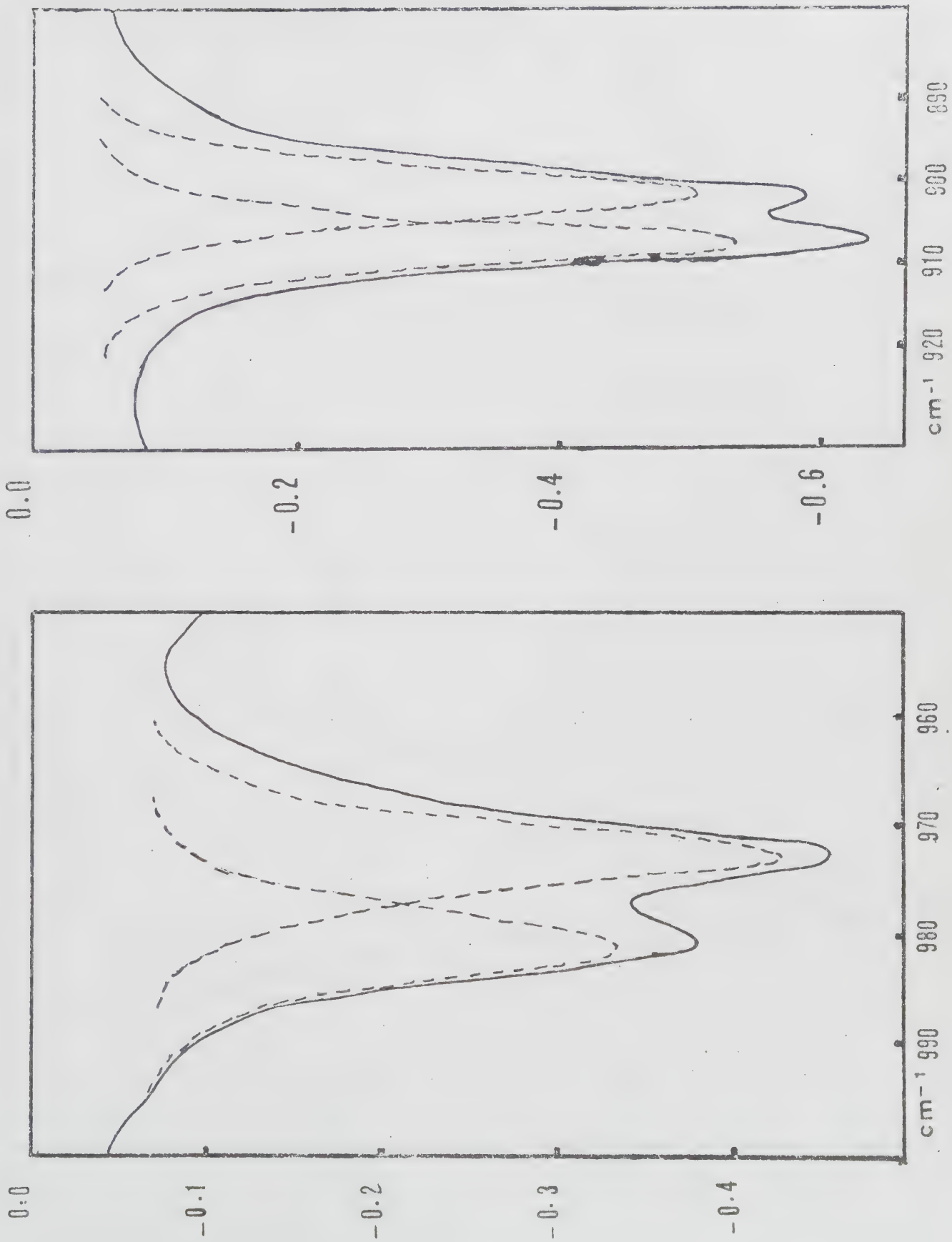


fig. 6 $Cl_3C-CH_2-CBr(CH_3)_2$ T = 25 °C

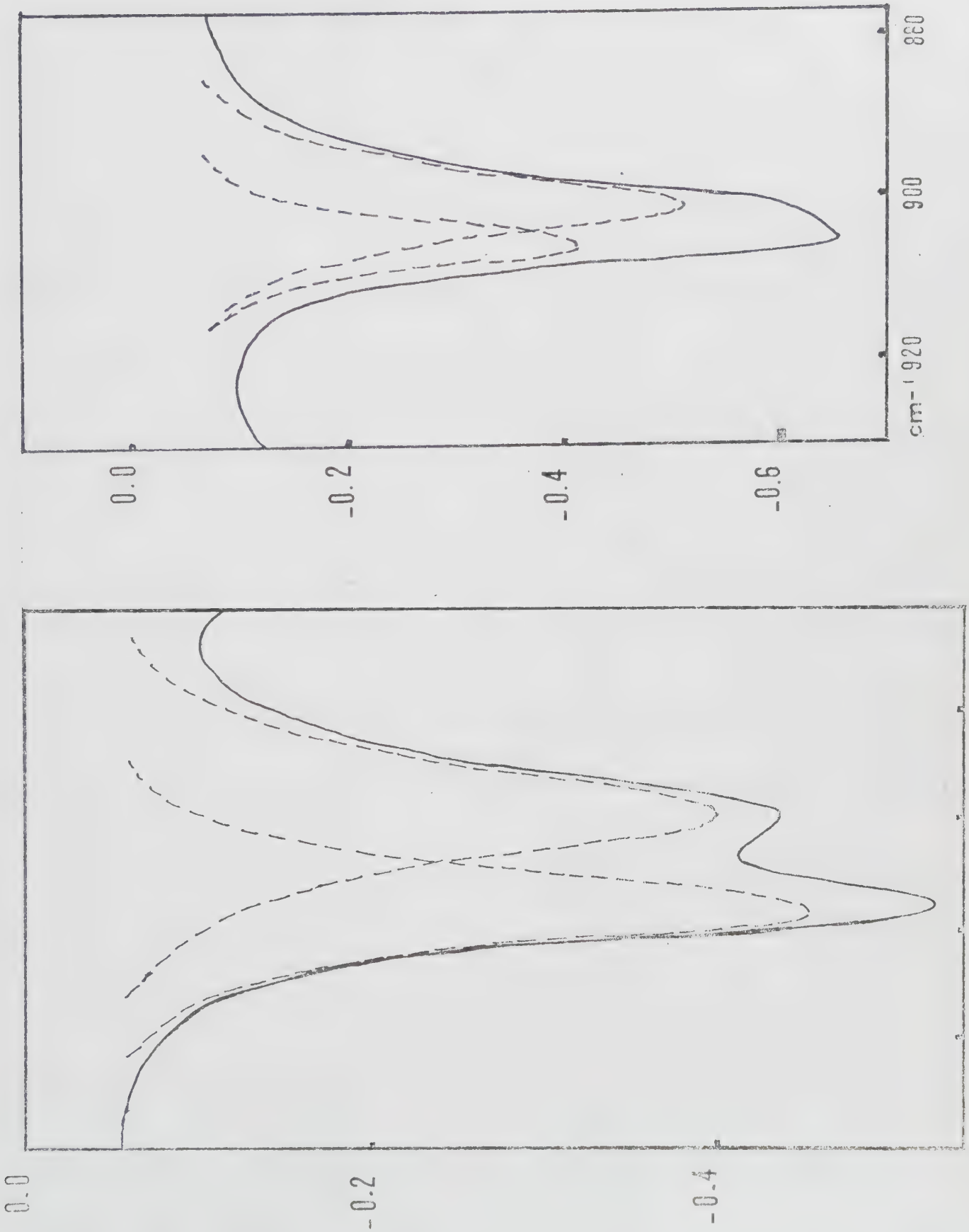


Tableau 1 : Différences d'enthalpies (ΔH) entre conformères (composés 6 et 7)

COUPLE (cm^{-1}) t/g	T° (C)	log (A_g/A_t)	$H_{(g-t)}$ ($cal\text{-}mole^{-1}$)
$Cl_3C - CH_2 - CCl(CH_3)_2$ 6			
I 806/837	- 75	- 0.0605	- 280
	- 50	- 0.0743	
	- 25	- 0.1196	
	0	- 0.1300	
	25	(- 0.0610)*	
II 907/901	- 75	0.1604	- 450
	- 50	0.0806	
	- 25	0.0465	
	0	-	
	25	- 0.0152	
III 983/973	- 75	0.2052	- 170
	- 50	0.1847	
	- 35	0.1803	
	0	-	
	25	0.1303	
$Cl_3C - CH_2 - CBr(CH_3)_2$ 7			
I 803/833	- 75	(-0.5844)*	+ 500
	- 50	- 0.5786	
	- 25	- 0.5355	
	0	- 0.4865	
	25	- 0.4623	
II 906/902	- 75	(- 0.2288)*	+ 830
	- 50	- 0.0716	
	- 25	0.0103	
	0	0.0641	
	25	0.1129	
III 980/971	- 75	- 0.2288	+ 420
	- 50	- 0.1801	
	- 25	- 0.1414	
	0	- 0.1050	
	25	- 0.0689	

(*)Ce point a été considéré comme aberrant et n'a pas été utilisé pour le calcul de la pente.

- pour le composé 6, la différence d'enthalpie entre les deux conformères est faible, et dans la mesure où le rapport ($\varepsilon t/\varepsilon g$) est invariant avec la température*, c'est l'isomère de rotation gauche qui est le plus stable.

- pour le composé 7, le conformère trans est nettement plus stable que son isomère gauche.

3) CONDITIONS EXPERIMENTALES

La vitesse d'enregistrement des spectres était de 10 cm^{-1} par minute. Le programme de pente 4 a été utilisé, c'est-à-dire que la largeur spectrale était inférieure au cinquième de la largeur à mi-hauteur des bandes étudiées.

Les dispositifs de variation et de contrôle de température comportaient les éléments indiqués ci-dessous :

La cellule de mesure en chlorure d'argent (épaisseur 200 µ environ) est placée dans un porte cellule en laiton.

Une résistance R (fil de cuivre émaillé, 104 Ω) est bobinée autour de ce dernier. Une sonde de platine localisée au contact de la cellule et du porte cellule, permet une lecture directe (précision 0,1°C) de la température par l'intermédiaire d'un lecteur thermométrique digital (Schneider TR 300).

Le porte cellule est entouré d'un réservoir où circule un flux d'azote liquide. L'ensemble est contenu dans une enceinte étanche en acier, munie de deux fenêtres en KBr, placées sur le trajet du faisceau limineux. Celui-ci est centré sur la cellule de mesure. Une pompe permet d'obtenir un vide inférieur à 1 mm dans l'enceinte. La température de la cellule est maintenue constante avec une précision de ± 0,2°C, en faisant varier la puissance de chauffe dissipée dans la résistance R à l'aide d'un alternostat et le débit d'azote liquide (simultanément poussé par un flux d'azote gazeux et aspiré par une trompe à vide).

o

o o

* Si log ($\varepsilon t/\varepsilon g$) variait de façon similaire à log (A_t/A_g), cette conclusion pourrait être remise en cause.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

(1) A. GOURSOT-LERAY, H. BODOT, Tetrahedron, 27, 2133 (1971)

(2) M. CARLES-LORJOU, A. GOURSOT-LERAY, C.R. Acad. Sci. Paris, 268 ,1070 (1969)

(3) H. BODOT, M. CARLES-LORJOU, L. PUJOL., Bull. Soc. Chim. Fr., 2132 (1966)

(4) A. LERAY, H. BODOT, L. PUJOL., Bull. Soc. Chim. Fr., 251 (1968)

(5) R.D. MAIR , D.F. HORNING, J. Chem. Phys., 17, 1236 (1949)

(6) K. KURATANI, S. MIZUSHIMA, J. Chem. Phys., 22, 1403 (1954)

(7) R.G. SNYDER., J. Molec. Spectr. 28, 273 (1968)

(8) G. MARTIN., C.R. ACad. Sc. Paris, 260, 6830 (1965)

(9) J.J. SHIPMAN, V.L. FOLT, S. KRIMM., Spectrochim. Acta, 18, 1603 (1962)

(10) J.T. NEU, W.D. GWINN., J. Chem. Phys. 18, 1642 (1950)

(11) A.B. DEMPSTER, K. PRICE et N. SHEPPARD, Spectrochim. Acta, 27A, 1563 (1971)

(12) I. NAKAGAWA, I. ICHISHINA, K. KUTARANI, T. MIZAZAWA, T. SHIMANOUCHI, S. MIZUSHIMA., J. CHem. Phys. 20, 1720 (1952)

(13) G. ALLEN, H.J. BERNSTEIN., Can. J. Chem. 33, 1055 (1955)

(14) J.K. BROWN, N. SHEPPARD., Proc. Roy. Soc., A.231, 555 (1955)

(15)M. HASHIMOTO, T. SHIMANOUCHI, S. MIZUSHIMA., J. Chem. Phys. 24, 172 (1956)

(16)J.K. WILMSBURT, H.J. BERNSTEIN., Can. J. Chem. 35, 734 (1957)

(17) M.F. ELBERMANI, N. JONATHAN., J. Chem. Phys., 49, 340 (1968)

(18) P. BUCKLEY, P.A. GIGUERE, M. SCHNEIDER.,Can. J. Chem. 47, 901 (1969)

(19) M. T'KINT de ROODENBEKE, J. MEINNEL, G. MARTIN., J. Chim. Phys. 68, 6, (1971)

(20) R.E. KAGARISE., J. Chem. Phys. 24, 300 (1956)

(21) G.L. CARLSON, W.G. FATELEY, J. HIRAISHI., J. Molec. Struct., 6 101,(1970).

(22) P. KLABOE, J.J. LOTHE, K. LUNDE.,Acta Chim. Scand., 11, 1677, (1957)

(23) S.MIZUSHIMA., Structure of molecules and internal rotation, Academic Press, New-York, 1954

.../...

(24) N. SHEPPARD, Adv. Spect., 1, 288 (1959)

(25) J.K. BROWN, N. SHEPPARD, D.M. SIMPSON., Discussions Faraday Soc., 9, 261 (1950).

(26) S. MIZUSHIMA, Y. MORINO et T. SHIMANOUCHI., J. Phys. Chem. 56, 324 (1952).

(27) G. CHIURDOGLU et J. REISSE., Bull. Soc. Chim. Belges, 70, 472 (1961)

(28) H.E. HALLAM et T.C. RAY., J. Chem. Soc., 2337 (1964).

(29) L.J. BELLAMY, H.E. HALLAM et R.L. WILLIAMS., Trans. Faraday Soc., 54, 1120, (1958)

(30) NAOBUMI OI et J.F. COETZEE., J. Amer. Chem. Soc. 91, 2473 (1969)

(31) M.F. EL BERMANI, A.J. WOODWARD et N. JONATHAN., J. Amer. Chem. Soc., 92, 6750, (1970)

(32) C. ALTONA., Tetrahedron Letters, 2325 (1968)

(33) A.I. KARELIN, Y.A. PENTIN, O.D. ULIANOVA., Zhur. Fiz. Khim. 41, 2875 (1967)

(34) P.J.D. PARK, E. WYN-JONES., J. Chem. Soc. (A), 2944 (1968)

(35) J.H. SCHACHTSCHNEIDER, R.G. SNYDER., Spectrochim. Acta, 19, 117 (1963)

(36) R. GAUFRÈS et M. BEJAUD-BIANCHI., Spectrochim. Acta., 27A, 2249 (1971)

(37) G.J. SZASZ, N. SHEPPARD et D.H. RANK., J. Chem. Phys. 16, 704 (1948)

(38) R.G. SNYDER et J.H. SCHACHTSCHNEIDER., J. Molec. Spectr., 30, 290 (1969)

(39) M.T. FOREL et J. PETRISSANS., J. Chim. Phys., 63 , 625 (1966)

(40) F.A. MILLER et F.E. KIVIAT., Spectrochim. Acta, 25A, 1363 (1969)

(41) G. LUCAZEAU et A. NOVAK., J. Chim. Phys., 68, 252 (1971)

(42) J.K. BROWN et N. SHEPPARD., Trans. Faraday Soc., 50, 1164 (1954)

(43) R.G. SNYDER et J.H. SCHACHTSCHNEIDER., Spectrochim. Acta, 21, 169 (1965)

(44) C.G. OPASKAR et S. KRIMM., Spectrochim. Acta. 23A, 2261, (1967)

(45) M. AVRAM et G.D. MATEESCU., Spectroscopia in infrarosu, Editure technica, Bucarest 1966, p. 207

(46) T.R. STENGLE et R.C. TAYLOR., J. Molec. Spectr., 34, 33 (1970)

(47) T. SHIMANOUCHI., Tables of Molecular Vibrational Frequencies, Part. 2, Nat. Bur. Standards, 1967

(48) L.G. ZELENSKAYA, A.V. IOGANSEN et G.I. ROMANTSOVA., Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., 26, 1272 (1962)

(49) R.G. GASANOV, Opt. Spectrok., 23, 343 (1967).

.../...

(50) G.LUCAZEAU et A. NOVAK., Spectrochim. Acta, 25A, 1615 (1969)

(51) E.R. SHULL., J. Chem. Phys., 27, 399 (1957)

(52) J.L. BRIBES, R. GAUFRÈS., J. Chim. Phys. 67, 1148 (1970).

(53) E.B. WILSON Jr., J.C. DECIUS, P.C. CROSS., Molecular Vibrations, Mc Graw-Hill (1955).

(54) W. SAWODNY, A. FADINI, K. BALLEIN., Spectrochim. Acta, 21, 995 (1965)

(55) A.T. AMOS, Theor. Chim. Acta, 8, 90 (1967)

(56) P. PULAY., Mol. Phys. 17, 197 (1969)

(57) T. MIYAZAWA.,J. Chem. Phys., 29, 246 (1958)

(58) J. OVEREND, J.R. SCHERER., J. Chem. Phys., 32, 1289 (1960)

(59) H. FUHRER, V.B. KARTHA, P.J. KRUEGER, H.H. MANTSCH, R.N. JONES (sous presse)

(60) D. PAPOUŠEK, S. TOMAN, J. PLIVA., J. of Molec. Spectr.,15, 502 (1965)

(61) K. LEVENBERG., Quart. appl. Math. 2, 164 (1944)

(62) J. PLIVA, S. SPIRKO, S. TOMAN., J. of Molec. Spectr., 21, 106 (1966)

(63) BELLAMY "Advances in Infrared group frequencies" Methneu and Co., London, (1968)

(64) B.L. CRAWFORD, S.R. BRINKLEY., J. Chem. Phys., 9, 69, (1941)

(65) G.E. HANSEN, D.M. DENNISON.,J. Chem. Phys., 20, 313 (1952)

(66) A. LECUYER, M. DENARIEUX, P. BARCHEWITZ.,J. Chim. Phys., 60, 412 (1963)

(67) V. GALASSO, G. DE ALTI, G. COSTA., Spectrochim. Acta, 21, 669 (1965)

(68) A. DAVIS, F.F. CLEVELAND, A.G. MEISTER., J. Chem. Phys., 20, 454 (1952)

(69) R.S. DENNEN.,J. of molec. Spectry., 29 (2) 163, (1969)

(70) J. DEVAURE, G. TURREL, PHAM-VAN-HUONG, J. LASCOMBE., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 65 (6), 1064 (1968).

(71) W.F. COLBY., Phys. Rev., 47, 388 (1935)

(72) D.E. MANN, T. SHIMANOUCHI, J.H. MEAL, L. FANO.,J. Chem, Phys. 27, 43 (1957)

(73) D.E. MANN, L. FANO, J.H. MEAL, T. SHIMANOUCHI.,J. Chem. Phys. 27, 51 (1957)

(74) J. OVEREND, J.R. SCHERER., J. Chem. Phys., 32, 1296 (1960).

(75) R.G. SNYDER., J. of molec. spectr., 23, 224 (1967)

.../...

(76) R.G. SNYDER., J. Chem. Phys., 47, 1317 (1967)

(77) G. CORTILLI, G. ZERBI., Spectrochim. Acta, 23A, 2216 (1967)

(78) G. CORTILLI, G. ZERBI., Spectrochim. Acta, 23A, 285 (1967)

(79) R.G. SNYDER, G. ZERBI., Spectrochim. Acta 23A, 391 (1967)

(80) P. LABARBE, M.T. FOREL, G. BESSIS., Spectrochim. Acta, 24A, 2165 (1968)

(81) H. WIESER, W.G. LAIDLAW, P.J. KRUEGER, H. FUHRER.,Spectrochim. Acta, 24A, 1055 (1968)

(82) L.A. EVSEEVA, L.M. SVERDLOV, Zh. Fiz. Khim., 43 (4), 845 (1969)

(83) J.R. SCHERER., Spectrochim. Acta 23A, 1489 (1967)

(84) K. RADCLIFFE, D. STEELE., Spectrochim. Acta, 25A, 597 (1969)

(85) G. KERESTURI, O.D. ULYANOVA, Y.A. PENTIN., Opt. SpeKtrosK., 26 (5), 711, (1969)

(86) P. PIAGGIO, G. DELLAPIANE, G. ZERBI., J. of molec. struct. 8, 115 (1971)

(87) J.N. GAYLES, W.T. KING, J.H. SCHACHTSCHNEIDER., Spectrochim. Acta, 23A,703 (19

(88) R. MEYER, H. GUENTHARD., Spectrochim. Acta 23A, 2341 (1967)

(89) R. MEYER, H. HUNZIKER, H. GUENTHARD.,Spectrochim. Acta, 25A, 295 (1969)

(90) N.F. STEPANOV, V.M. TATEVSKII.,Vestn. Mosk. Univ. Khim., 23 (4), 3, (1968)

(91) R.A. MUNOZ, Y.N. PANCHENKO., Zh. Fiz. Khim., 45 (3), 702 (1971)

(92) F. WINTHER; D.O. HUMMEL., Spectrochim. Acta, 23A, 1839 (1967)

(93) R.A. MUNOZ, Y.N. PANCHENKO, G.S. KOPTEV., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 24 (5) 10 (1969)

(94) J.L. DUNCAN, G.R. BURNS., J. of molec. spectr., 30 (2), 253 (1969)

(95) D.F. EGGERS, J.M. SCHULTZ, K.B. WIBERG., J. Chem. Phys., 47, 946 (1967)

(96) K. FUKUSHIMA, B.J. ZWOLINSKI., Tex. J. Sci., 21 (2), 213 (1969)

(97) A. WARSHEL, S. LIFSON., Chem. Phys. Lett., 4 (5), 255 (1969)

(98) G. HAGEN., Acta Chem. Scand., 23, 2311 (1969)

(99) K.G. WIBERG, A. SHRAKE., Spectrochim. Acta, 27A, 1139 (1971)

(100) J.M. COMER FORD, W.H. SNYDER, H.S. KIMMEL., Spectros. Lett. 4 (9) (1971)

(101) C.M. PATHAK, W.H. FLETCHER., J. of Molec. Spectry., 31, 32 (1969).

.../...

(102) N. NETO, C. DI LAURO., Spectrochim. Acta, 26A, 1489 (1970)

(103) L. NEMES, J.L. DUNCAN, I.M. MILLS., Spectrochim. Acta, 23A, 1803 (1967)

(104) Y.N. PANCHENKO, G.S. KOPTEV, V.M. TATEVSKII., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 24, 39 (1969)

(105) N.V. TARASOVA, L.M. SVERDLOV., Zh. Fiz. Khim., 42, 1606 (1968)

(106) L.A. EVSEEVA, L.M. SVERDLOV., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz., 11, 91 (1968)

(107) K.E. BLICK, J.W. de HAAN, K. NIEDENZEN., Spectrochim. Acta, 26A, 2319 (1970)

(108) C. DI LAURO, N. NETO, S. CALIFANO., J. Mol. Struct., 3, 219 (1969)

(109) Y.N. PANCHENKO, G.S. KOPTEV, I.V. BOGATYREVA, V.M. TATEVSKII., Vestn. Mosk. Univ. Khim., 23, 15 (1968)

(110) G.N. SAMOILOVA, Y.N. PANCHEKO, G.S. KOPTEV, V.M. TATEVSKII., Zh. Fiz. Khim., 44, 799 (1970)

(111) A.B. DEMPSTER, G. ZERBI., J. of molec. spectr., 39, 1 (1971)

(112) A.B. DEMPSTER, J. of molec. spectr., 35, 18 (1970)

(113) L.E. PYLAEVA, L.M. SVERDLOV., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz., 12, 142 (1969)

(114) V.P. MOROZOV, N.F. KOVALENKO., Zh. Fiz. Khim., 43, 2432 (1969)

(115) C. CERF., Bull. Soc. Chim. Fr.,A, 3885 (1970)

(116) L.E. PYLAEVA, Y.V. KLOCH KOVSKII, L.M. SVERDLOV., Izv. Vyssh. Ucheb. Zabed. Fiz., 11, 111 (1968)

(117) D.F. MARNISH, R.P. HIRSHMANN., Appl. Spectrosc., 24 (1), 28 (1970)

(118) I.L. ANDRESEN, S.J. CYVIN, B. LARSEN, O. TOERSET., Acta Chem. Scand. 25 (2), 473 (1971)

(119) M. TASUMI, T. SHIMANOUCHI.,Polym. J., 2, 62 (1971)

(120)N.V. TARASOVA, L.M. SVERDLOV., Zh. Fiz. Khim., 42, 1602 (1968)

(121) K. RAMASWAMY, V. DEVARAJAN., J. Molec. Struct., 8, 325 (1971)

(122) N.C. CRAIG, Y.S. LO, L.G. PIPER, J.C. WHEELER., J. Phys. Chem. 74,1712 (1970)

(123) A. TIMIDEI, G. ZERBI., Zeit. Naturforsh., 25A, 1729 (1970)

(124) L.I. LAFER, V.I. YAKERSON, G.A. KOGAN., Izv. Akad. Nauk.SSSR, 8, 1717 (1969).

(125) L.A. EVSEEVA, L.M. SVERDLOV., Zh. Fiz. Khim., 43, 845 (1969).

(126) H.M. PICKETT, H.L. STRAUSS., J. Chem. Phys., 53, 376 (1970)

.../...

(127) M.T. FOREL, M. FOUASSIER., J. Chim. Phys. Physicochim. Biol. 67 (6)1132 (1970)

(128) R.E. DAVIS, D.J. GROSSE., Tetrahedron, 26 (5), 1171 (1970).

(129) M. REY-LAFON, M.T. FOREL., J. Chim. Phys., 68 (3), 384 (1971)

(130) K. FUKUSHIMA, J. CHAO, B.J. ZWOLINSKI.,J. Chem. Therm. 3, 553 (1971)

(131) A.V. KOTOV, L.A. GRIBOV., Zh. PriKl. SpeKtrosK., 9, 848 (1968)

(132) V.I. VAKHLYEVA, L.M. SVERDLOV., Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved. Fiz. 11, 151 (1968)

(133) G. DELLAPIANE, G. ZERBI, J. Chem. Phys., 48, 3573 (1968)

(134) R. YAMADERA, S. KRIMM., Spectrochim. Acta, 24A, 1677, (1968)

(135) D.J. PERETTIE, S.C. WAIT., J. of Molec. Spectr., 32, 222 (1969)

(136) D.N. SCOTT, M. EL-SABBAN., J. of molec. spectr., 31, 317 (1969).

(137) D.W. SCOTT, M. EL-SABBAN., J. of molec. spectr., 31, 362 (1969)

(138) M.G. MILES, G. DOYLE, R.P. COONEY, R.S. TOBIAS., Spectrochim. Acta, 25A, 1515 (1969)

(139) H.L. STRAUSS., Annual Rev. of Phys. Chem. 19, 419 (1968)

(140) A.B. DEMPSTER, K.PRICE, N. SHEPPARD., Spectrochim. Acta, 27A, 1579 (1971)

(141) J.K. BROWN, N. SHEPPARD, D.M. SIMPSON., Trans. Faraday Soc., 50, 1164 (1954)

(142) Interatomic distances, London, the Chemical Society (1965)

(143) E. WYN-JONES, R.A. PETHRICK., Topics in Stereochemistry, vol. 5, 205 (1970)

(144) J. REISSE, Conformational analysis, vol. 21, 219 (1971)

(145)Y. VAN HAVERBEKE., Thèse, Université libre de Bruwelles (1965)

(146) M.V. VOLKENSTEIN, M.A. ELIASHEVICH, B.I. STEPANOV., Kolebaniia moleKul, Leningrad (1949).

(147) M.P. LISITSA, Y.P. TSYASHENKO., Opt. Spectr., 9, 389 (1960)

(148) M.P. LISITSA, V.L. STRIZHEVSKII,Opt. Spectr., 10, 23 (1961)

(149) V.N. SMIRNOV, P.A. BAZHULIN., Opt. Spectr.,7, 123 (1959)

(150) P.A. BAZHULIN, V.N. SMIRNOV., Opt. Spectr.,6, 485,(1959)

(151) M.P. LISITZA, I.N. KHALIMONOVA., Opt. Spectr., 11, 179 (1961)

(152) V.N. SMIRNOV, Opt. Spectr., 7, 302 (1959)

(153) G.C. KIREI, M.P. LISITZA., Opt. Spectr., 12, 206 (1962)

.../...

(154) G.C. KIREI, M.P. LISITSA.,Opt. Spectr., 12, 403 (1962)

(155) M.F. EL BERMANI, C.J. VEAR, A.J. WOOD WARD, N. JONATHAN., Spectrochim. Acta, 24A, 1251 (1968)

(156) P.J.D. PARK, E. WYN-HONES., J. Chem. Soc. (A), 422 (1969)

(157) J.R. HALL, M.K. WILSON., Spectrochim. Acta, 22, 1729 (1966)

(158) K. IIMURA, N. KAWAKAMI, M. TAKEDA., Bull. Chem. Soc. Japan, 42,2091 (1969)

(159) G.S. KASTHA, S.B. ROY, M.M. MAZUMDER., Ind. J. Phys., 42, 7, 401 (1968)

(160) R.E. KAGARISE, L.W. DAASCH., J. Chem. Phys., 23, 130 (1955)

(161) KO. HARTMAN, G.L.CARLSON, R.E. WITKOWSKI, W.G. FATELEY., Spectrochim. Acta, 24A, 157, (1968)

(162) P. ARNAUD., Bull. Soc. Chim. Fr., 65 (1961)

o

o o

CHAPITRE II

CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DE POLYHALOGENOALCANES, SELON LE MODELE DE WESTHEIMER.

1) INTRODUCTION

2) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES D'ALCANES MONO et POLYCHLORES

Tableau 1 :"Constantes de force et valeurs "naturelles" associées aux longueurs et aux angles de liaisons".

Tableau 2 :"Paramètres pour les fonctions potentielles de non-liaison".

Tableau 3 :"Barrières de rotation d'une série de polychloroéthanes"

Tableau 4 :"Différences d'énergies entre isomères de rotation du butane et de polychloroalcanes"

Tableau 5 :"Angles dièdres calculés d'isomères de rotation d'alcanes et polychloroalcanes"

3) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES TETRACHLORO-1,1,1,3 ALCANES

Tableau 1 :"Différences d'énergies entre conformères"

Tableau 2 :"Géométries calculées"

Tableau 3 :"Différences d'énergie entre conformères pour la molécule $Cl_2HC-CHCl-C(CH_3)_3$"

Tableau 4 :"Géométrie calculée pour la molécule $Cl_2HC-CHCl-C(CH_3)_3$"

.../...

I) INTRODUCTION

L'existence d'une relation étroite entre la structure des molécules, leur énergie et leur comportement chimique, est difficile à expliciter, surtout d'un point de vue quantitatif. Un des premiers essais, dans ce sens, fut d'envisager l'additivité des contributions propres à chaque groupement. Les limites de cette hypothèse ont été rapidement mises en évidences. Ainsi, dans le domaine de l'analyse conformationnelle, pour les polyalkylcyclohexanes, le bilan des interactions "butane gauche" a été effectué pour prévoir les stabilités relatives des stéréoisomères ; cela a conduit, en particulier, à supposer égales les interactions entre groupements vicinaux en position axiale-équatoriale ou diéquatoriale. Mais des résultats expérimentaux récents (1) ont remis en question cette conception.

Une approche plus élaborée consiste à calculer la géométrie et l'énergie totale de la molécule. S'il est possible, en théorie, de les calculer en résolvant l'équation de SCHRÖDINGER appropriée à la molécule choisie, les applications actuelles sont encore limitées à des systèmes électroniques très simples.

En fait, le problème est le plus souvent traité, soit par des calculs simplifiés de mécanique quantique*, soit par des calculs semi-empirique fondés sur la mécanique classique et l'électrostatique. Cette dernière méthode n'a pas encore été abandonnée par les chimistes organiciens, car elle constitue actuellement la seule possibilité de traiter des molécules de taille importante (polymères et stéroïdes, en particulier). Elle permet, par ailleurs, une interprétation qualitative, selon les termes d'un modèle simple où interviennent des forces entre atomes liés et non directement liés entre eux.

WESTHEIMER (3) fut l'un des premiers à établir des fonctions potentielles pour le calcul des barrières de rotation de biphényles substitués. HENDRICKSON (4) généralisa ce type de calcul par l'emploi d'un ordinateur, puis WIBERG (5) améliora le procédé en minimisant l'énergie calculée par rapport à toutes les variables.

Ce type de calcul semi-empirique, appelé généralement "modèle de WESTHEIMER", utilise des paramètres géométriques : longueurs (r) et angles (θ) de liaisons, angles (ϕ) de torsion et distances entre atomes non liés (d). L'énergie totale de la molécule, appelée énergie de tension (S.E. ou "strain energy"), est supposée être une somme de termes énergétiques : énergie de déformation des longueurs de liaisons ($E_r(r)$), des angles de liaisons ($E_\theta(\theta)$), énergie de torsion ($E_\phi(\phi)$), et énergie due aux interactions de non liaisons ($E_{nb}(d)$)**, soit :

$$S.E. = E_r(r) + E_\theta(\theta) + E_\phi(\phi) + E_{nb}(d).$$

Si les molécules étudiées comprennent des liaisons polarisées, un terme supplémentaire d'interaction électrostatique E_{el} est généralement ajouté (6, 7, 8, 9). Ce découpage de l'énergie est évidemment arbitraire et ne constitue qu'une approche du problème. De plus, le calcul des termes énergétiques nécessite le choix d'un certain nombre de paramètres : valeurs "naturelles" des longueurs et des angles de valence, coefficients des fonctions de non-liaisons.

- Ces valeurs "naturelles" correspondent à celles de systèmes supposés sans "tension" ; ces derniers sont des molécules simples (le propane, par exemple) et choisis arbitrairement.

---

* Citons, à cette occasion, un travail très récent de calculs conformationnels sur les halogénopropanes, utilisant la méthode CNDO-2 (2).

** Nous utilisons les mêmes symboles que la revue de WILLIAMS et al. (10).

- Le choix des coefficients des fonctions de non-liaisons pose un problème plus difficile à résoudre. La plupart de ces fonctions ont été établies à partir d'interactions intermoléculaires, appliquées à des interactions intramoléculaires, puis ajustées empiriquement. Il n'y a aucune raison de choisir, dans la littérature, un jeu de constantes plutôt qu'un autre, si ce n'est leur succès à rendre compte des valeurs expérimentales de différences d'énergie. Les fonctions décrivant les interactions H...H, H...C, C...C, ont été les plus étudiées. Parmi les nombreuses valeurs des paramètres, il est cependant possible de choisir celles qui donnent les meilleurs résultats (10, 11 ; cf.paragraphe 2).

Dans ces conditions, il est évident que l'énergie de tension ainsi calculée n'a pas signification, et que seules des quantités relatives (différences d'énergie) peuvent être atteintes.

Malgré toutes ces approximations et le problème du choix des paramètres, de bons résultats ont été obtenus, dans un grand nombre de cas.

Ainsi, ces dernières années, des calculs de "type WESTHEIMER" ont été effectués afin d'établir les structures et les stabilités relatives d'un certain nombre de composés :

. Hydrocarbures : - normaux (12, 13, 14, 15)
- cycliques (15, 16, 17, 18, 19, 20)

. Hydrocarbures substitués : (6, 8, 21, 22)

. Acides aminés (23), stéroïdes (24, 25, 26, 27).

2) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES D'ALCANES MONO- ET POLYCHLORES*.

Nous avons vu que le modèle de WESTHEIMER a été particulièrement perfectionné pour les hydrocarbures. En revanche, les halogénoalcanes n'ont été abordés que très récemment (6, 7, 8, 21, 22).

Dans le cadre de nos études conformationnelles de polyhalogénoalcanes, nous avons donc entrepris la mise au point des paramètres nécessaires aux calculs de molécules halogénées ; nous avons vu que le modèle de WESTHEIMER-WIBERG requiert le calcul de l'énergie de tension S.E. de la molécule :

$$S.E. = E_r(r) + E_\theta(\theta) + E_\phi(\phi) + E_{nb}(d) + E_{el} \qquad (1)$$

Etant donné la présence de nombreux atomes d'halogènes dans les molécules étudiées, nous avons inclus le terme d'interaction électrostatique E_{el} (nous verrons par la suite comment les calculs ont été effectués en tenant compte de ce terme, puis en le négligeant).

Après le choix des paramètres, l'énergie de tension de la molécule est minimisée par des modifications géométriques successives, et ceci pour chaque isomère de rotation. A l'exception des travaux d'ALLINGER et al.(6), les propositions récentes (7, 8, 21, 22) pour le calcul semi-empirique des énergies conformationnelles des alcanes mono et polyhalogénés n'impliquent qu'une version simplifiée de cette minimisation, les longueurs et les angles de liaison étant maintenus constants.

---

* Ce paragraphe a fait l'objet d'une publication à Tétrahédron (28).

Compte tenu de la simplification des calculs, cette approche permet une étude extensive et intéressante (8) de grandes séries de molécules : toutefois, dans notre perspective de traiter des molécules à fortes contraintes stériques, il était indispensable de mettre en oeuvre un programme plus général impliquant les modifications des longueurs et des angles de liaisons; cette nécessité peut être illustrée par certains résultats, peu satisfaisants, obtenus grâce à la version simplifiée*.

En conséquence, nous avons mis au point un programme de calcul** avec minimisation par rapport à toutes les variables de la relation 1 ; ensuite, le choix des différents paramètres a été effectué dans un souci de cohérence avec certaines propositions récentes de la littérature (10) qui assurent une bonne prévision des énergies de tension des hydrocarbures ; le champ de force ainsi mis au point a été utilisé pour calculer les barrières de rotation d'une série de polychloroéthanes (tableau 3) et les différences d'énergie entre les isomères de rotation pour une série de mono et polychloroalcanes (tableau 4).

A) TECHNIQUE DE MINIMISATION

Nous avons adopté la méthode dite de "recherche de modèle" (pattern search)(10). Un premier modèle géométrique d'une conformation de la molécule est défini par les coordonnées cartésiennes des atomes ; pour le premier atome considéré, l'une des coordonnées est modifiée pour rechercher le sens de variation qui correspond à une diminution de l'énergie de tension (S.E.) ; le pas de cette modification est variable***, de telle sorte qu'on puisse procéder par petites variations d'énergie dans le cas de puits de potentiel étroit, et par variations plus importantes pour une courbe de potentiel plate. La coordonnée considérée adopte donc une valeur qui correspond à une énergie de tension de la molécule plus faible que celle du modèle géométrique initial ; le calcul est poursuivi par minimisations successives par rapport à toutes les coordonnées de tous les atomes de la molécule ; on obtient alors un nouveau "modèle géométrique" ; ce cycle est recommencé jusqu'à ce que la diminution d'énergie entre deux "modèles" successifs soit inférieure à 2 cal.mole^{-1}. Le dernier modèle possède la géométrie optimale qui correspond à l'énergie de tension minimale.

B) CHOIX DES PARAMETRES

1) Energies associées aux modifications des longueurs et des angles de liaisons

Ces déformations n'étant pas trop importantes, l'utilisation de la loi de HOOKE constitue une bonne approximation pour calculer ces termes énergétiques :

$$E_r(r) = \frac{1}{2} k_r (r-r_o)^2 \qquad (2)$$

$$E_\theta(\theta) = \frac{1}{2} k_\theta (\theta-\theta_o)^2 \qquad (3)$$

---

* (a) $Cl_3C\text{-}CCl_3$: barrière de rotation = calc. 49,5-25,1 (35) ; 26,4-29,4 (21) ; exp.10,8 (34) 17,5 (44) (en kcal.mole^{-1}).

(b) $CH_3\text{-}CHCl\overset{\phi}{}CHCl\text{-}CH_3$ (±) : angle dièdre ϕ calculé = 116°-172° (isomère de rotation à liaison C-Cl anti), soit des écarts de 8 à 14° par rapport à la conformation idéale. (22).

) $CH_3\text{-}CHCl\overset{\phi}{}CH_2\text{-}CHCl\text{-}CH_3$ (±) : angle dièdre ϕ calculé = 39° (7) (isomère de rotation TḠ), soit un écart de 21° par rapport à la conformation idéale.

** Ce programme a été écrit en FORTRAN IV et les calculs réalisés sur UNIVAC 1108.

*** Le pas initial est de 0,014 Å ; quand la variation d'énergie devient positive, le pas est diminué ; ces changements de pas sont opérés jusqu'à la valeur minimale de 0,0015 Å ; celle-ci est suffisante (même résultat final obtenu avec un pas minimal de 0,0001 Å, mais temps de calcul doublé environ).

Les constantes de force k_r et k_θ (tableau 1) correspondent aux valeurs généralement utilisées dans ce type de calcul (6, 29, 30).

Si les modifications des constantes de force n'ont pas des répercussions très importantes sur les valeurs finales des différences d'énergie de tension*, en revanche le choix des valeurs dites "naturelles" des longueurs et des angles de liaison a une influence beaucoup plus marquée sur les résultats ; généralement, ces valeurs sont ajustées pour rendre compte des résultats expérimentaux pour les molécules modèles les plus simples. Nous avons adopté les valeurs proposées par ALLINGER (6,31), à l'exception de θ_o(HCCl) que nous avons ajusté à la valeur de 107° pour obtenir un meilleur accord des différences Δ(S.E.) du dichloro-1,2 éthane et du tétrachloro-1,1,2,2 éthane ; d'autre part, tous nos calculs ont été effectués pour les deux valeurs extrêmes de θ_o(CCC) : angle tétraédrique (109,5°) et valeur expérimentale dans le propane (112,4°).

2) Energie associée aux modifications d'angles dièdres.

Pour éviter le choix relativement arbitraire de paramètres de torsion associés à chaque couple de liaisons vicinales (6, 12), nous nous sommes contentés d'exprimer l'énergie de torsion autour de chaque liaison C-C ; soit la relation :

$$E_\phi(\phi) = \sum_i V_o(1 + \cos 3\phi_i)/2 \qquad (4)$$

avec V_o = 2,7 kcal.mole^{-1}, quel que soit le degré de substitution de la liaison.

3) Energie de non-liaison.

Pour ce calcul, nous avons adopté une expression du type BUCKINGHAM :

$$E_{nb}(d) = a.\exp(-b.d) - c.d^{-6} \qquad (5)$$

Si, pour les paramètres "b" et "c", les propositions de la littérature sont relativement convergentes, il n'en est pas de même pour le paramètre "a" qui dépend fortement des hypothèses sur les rayons de VAN DER WAALS, et qui règlera la "dureté" des potentiels (10, 32).

Nous avons utilisé, pour les interactions H...H, H...C et C...C, les fonctions potentielles dites "de Bartell modifiées", il a été démontré par WILLIAMS et al. (10) qu'elles constituaient, à l'heure actuelle, les fonctions les plus satisfaisantes pour étudier les hydrocarbures ; en effet :

(a) elles conduisent à une bonne prévision pour la différence d'énergie entre les isomères de rotation du butane (ΔS.E. = 0,76 kcal.mole^{-1}), alors que les fonctions proposées par HENDRICKSON (reprises par ABRAHAM et al.(8)) et par SCOTT et SCHERAGA (reprises par HEUBLEIN et al.(21)) donnent respectivement ΔS.E. = 0,51 et 0,48 kcal.mole^{-1} ;

(b) elles rendent compte de la différence entre les énergies de tension de l'adamantane et de la trans-décaline* (ΔS.E. = 5,04 kcal.mole^{-1} ; valeur expérimentale : 5 kcal.mole^{-1}), alors qu'avec les fonctions précitées, les valeurs obtenues sont beaucoup plus faibles (respectivement 1,86 et 1,05 kcal.mole^{-1}) ; de même,

* L'accord entre les valeurs calculée et expérimentale de cette différence constitue un critère de validité pour la fonction potentielle de non liaison C...C (59).

Tableau I : Constantes de force et valeurs "Naturelles" associées aux longueurs et aux angles de liaison.

	C-H	C-C	C-Cl			
K_r [a]	655,0	655,0	524,0			
r_o (Å)	1,094	1,513	1,788			
	H-C-H	C-C-H	C-C-C	H-C-Cl	C-C-Cl	Cl-C-Cl [c]
K_θ [b]	79,2	79,2	200,0	103,0	118,0	118,0
θ_o	111,0°	d { 107,2° / 108,6° / 108,0° }	e { 109,5° / 112,4° }	107,0°	107,0°	111,2°

[a] *en kcal.mole^{-1} Å^{-2}*

[b] *en kcal.mole^{-1}rad^{-2}*

[c] *uniquement pour le groupe CCl_3*

[d] *dans l'ordre = carbone central primaire, secondaire, tertiaire*

[e] *cf. texte.*

les fonctions proposées par ALLINGER et al. (12, 31) ne conduisent pas à une bonne prévision de cette différence (1,05 et 2,69 kcal.mole^{-1}). Ensuite, pour les interactions Cl...Cl, nous avons choisi les paramètres proposés par SCOTT et SCHERAGA (36) car ils conduisent à des valeurs non surestimés des barrières de rotation des polychloroéthanes (tableau 3) ; l'évaluation des paramètres des interactions mixtes H...Cl et C...Cl, a été menée selon la méthode habituelle (36) ; les paramètres "a" ont été ajustés pour les sommes des rayons de VAN DER WAALS (H...Cl) = 3,15 Å et (C...Cl) = 3,40 Å. Les différents paramètres utilisés sont groupés dans le tableau 2.

4) Energie d'interaction dipole-dipole.

Pour rendre compte des différences d'énergie entre isomères de rotation pour les composés étudiés en phase gazeuse, il est nécessaire, dans le cas de molécules comportant des liaisons polarisées, d'ajouter à l'énergie de tension S.E., un terme d'interaction électrostatique* ; celui-ci est calculé selon la formule classique (43) :

$$E_{el} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j<i} \left[\frac{1}{|\vec{R}^3|} \vec{\mu}_i . \vec{\mu}_j - 3 \frac{(\vec{\mu}_i . \vec{R})(\vec{\mu}_j . \vec{R})}{|\vec{R}^2|} \right]$$

La sommation se fait sur les paires i et j des liaisons polaires (moments μi et μj) n'ayant pas d'atome commun ; $\vec{R}$ est le vecteur reliant les deux dipoles localisés au centre des liaisons : dans nos calculs, nous avons utilisé μ_{C-Cl} = 1,90 D. Pour la constante diélectrique ε du milieu, la valeur 1 a été utilisée pour rendre compte des énergies de tension des molécules étudiées à l'état gazeux ; quand cette constante augmente fortement, le terme E_{el} devient petit** ; nous avons admis qu'il était négligeable dans des milieux de constantes diélectriques élevées (composés à l'état liquide pur ou en solution dans des solvants polaires) ; dans ce cas, les calculs ont été effectués sans tenir compte de ce terme électrostatique.

---

* Malgré la possibilité d'effectuer un calcul d'interactions coulombiennes (40,41) en utilisant les charges nettes localisées sur les différents atomes (calculées selon la méthode de SMITH et EYRING (42)), nous avons choisi la méthode plus sommaire, mais plus simple, du calcul classique de l'interaction entre dipoles C-Cl.

** Une théorie plus élaborée de l'effet de milieu sur les équilibres conformationnels a été proposée récemment par ABRAHAM (37, 38, 39) ; le modèle classique est néanmoins suffisant pour rendre compte de l'effet de milieu sur les équilibres conformationnels des composés étudiés dans ce mémoire.

Tableau 2 : Paramètres pour les fonctions potentielles de non-liaison*.

Interaction	"a" x 10^{-3}	"b"	"c"	d_{min} (Å)
H...H	6,6	4,08	49,6	2,98
H...C	33,8	4,20	125,0	3,18
C...C	282,5	4,32	298,0	3,62
H...Cl	39,0	3,91	352,8	3,15
C...Cl	390,0	4,15	963,7	3,40
Cl..Cl	313,0	3,75	2510,0	3,50

* *Cf.relation n°5 ; énergie exprimée en kcal.mole^{-1}.*

Tableau 3 : Barrières de rotation (en kcal.mole^{-1}) d'une série de polychloroéthanes[a].

	Valeurs calculées[b]	Valeurs expérimentales
CH_3-CH_3	3,2	2,9 (34)
CH_3-CH_2Cl	3,6	3,7 (34)
CH_3-$CHCl_2$	4,0	3,6 (34)
CH_3-CCl_3	4,4	2,9-5,8 (34)
$ClCH_2$-CH_2Cl	V_1 = 8,1	6,7 (21)
	V_2 = 4,1	2,0 (21)
$ClCH_2$-$CHCl_2$	V_1 = 7,0	6,0 (21) 11,5 (44)
	V_2 = 3,1	0,7 (21) 7,2 (44)
$ClCH_2$-CCl_3	5,8	10,0 (44)
Cl_2CH-$CHCl_2$	V_1 = 9,5	8,2 (21) 12,0 (44)
	V_2 = 5,2	3,4-10,2 (44)
Cl_2CH-CCl_3	7,6	14,2 (44)
Cl_3C-CCl_3	9,4	10,8 (34) 17,5 (44)

[a] *Pour le calcul des conformations éclipsées, l'angle dièdre a été maintenu constant à 0° ou 120° . Les barrières V_1 et V_2 sont données par rapport à l'isomère de rotation le plus stable.*

[b] *Valeurs calculées en tenant compte de l'interaction dipole-dipole.*

Tableau 4 : Différences d'énergies (en kcal.mole^{-1}) entre isomères de rotation du butane et de polychloroalcanes[a].

	CCC(valeur naturelle)		Valeurs calculées[b] 109,5°	Valeurs calculées[b] 112,4°	Valeurs expérimentales
21	$CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	(g-t) (liq)	0,76	0,45	0,76 (34)
22	$CH_3-CH_2-CHCl-CH_3$	(g_1-t)(liq)	0,88	0,41	0,5(45)
		(gaz)	0,88	0,41	0,4(46)
		(g_2-t)(liq)	0,63	0,41	0,7(45)
		(gaz)	0,63	0,41	0,4(46)
23	$CH_3-CHCl-CHCl-CH_3$	(g-t)(liq)	0,66	0,36	+0,6(48); -0,3(47)(CH_3CN)
	méso	(gaz)	2,14	1,80	1,3(48); 1,7(47)
24	$CH_3-CHCl-CHCl-CH_3$	(g_1-t)(liq)	-0,72	-0,20	0,4(48); -0,4[c]; -0,3(47) (CH_3CN)
	dl	(gaz)	0,56	1,11	-1,7(48); 1,7[c]; 1,1(47)
		(g_2-t)(liq)	-0,73	-0,26	0,07(48); -0,4[c]; -1,0(47)(CH_3CN)
		(gaz)	0,68	1,12	-0,04(48); 1,6[c]; 1,0(47)
25	$CH_3-CH_2-CH_2Cl$	(g-t) (gaz)	0,08	-0,06	-0,05(57); -0,3(51)
26	$CH_3-CHCl-CH_2Cl$	(g_1-t)(liq)	0,10	0,26	0,2(49)
		(gaz)	1,40	1,68	1,2(49)
		(g_2-t)(liq)	0,27	0,17	0,9(49)
		(gaz)	1,70	1,50	1,9(49)
27	$CH_3-CHCl-CHCl_2$	(g_1-t)(liq)	-0,14	-0,29	-
		(gaz)	0,96	0,88	-
		(g_2-t)(liq)	-0,19	-0,23	-
		(gaz)	-0,16	-0,37	-
28	$ClCH_2-CH_2Cl$	(g-t) (liq)	0,08	0,08	0,0(34)
		(gaz)	1,32	1,32	1,2(34)
29	$ClCH_2-CHCl_2$	(g-t) (liq)	0,15	0,15	0,2(34); 0,1-0,4(50)
		(gaz)	1,10	1,10	1,8-3,0(35)
30	$Cl_2CH-CHCl_2$	(g-t) (liq)	-0,62	-0,62	-1,1(34)
		(gaz)	0,36	0,36	0,0(34)

[a] *Pour les nomenclatures des isomères de rotation, cf. la figure. Les indications (gaz) et (liq) correspondent aux états physiques (phase vapeur ou liquide pur) des composés étudiés expérimentalement.*

[b] *Pour l'état liquide (liq), les valeurs ont été calculées en négligeant l'énergie d'interaction dipole-dipole (constante diélectrique ε élevée). Pour l'état gazeux (gaz), il a été tenu compte de cette énergie (ε = 1).*

[c] *D'après les résultats expérimentaux de Park et Wyn-Jones (48), mais en utilisant les attributions d'Iimura et al. (47); cf. texte.*

Tableau 5 : Angles dièdres calculés (en degrés) d'isomères de rotation d'alcanes et polychloroalcanes.
(formules des composés : cf. tableau 4 ; calculs effectués en tenant compte de l'interaction dipole-dipole).

		21 g	22 g_1	22 g_2	23 g	24 g_1	24 t	24 g_2
θ_o(CCC)	109,5°	61,6	60,0	61,7	63,0	61,6	59,4	179,6
	112,4°	59,5	58,0	59,5	63,2	59,2	57,7	179,6
		a	a	a	a	a	a	a

		25 g	26 t	26 g_1	26 g_2	27 t	27 g_1	28 g	29 t	30 g
θ_o(CCC)	109,5°	59,0	179,6	60,8	59,6	59,0	58,5	65,5	54,5	63,8
	112,4°	59,5	179,6	60,3	60,3	59,2	58,5	-	-	-
		b	c	c	c	c	c	d	e	f

[a] *dièdre CCCC*
[b] *dièdre CCCCl ; valeur expérimentale = 59 ± 5° (51)*
[c] *dièdre CCCH*
[d] *dièdre ClCCCl*
[e] *trichloro-1,1,2 éthane ; dièdre* $H_1C_1C_2Cl$
[f] *dièdre HCCH.*

C) RESULTATS

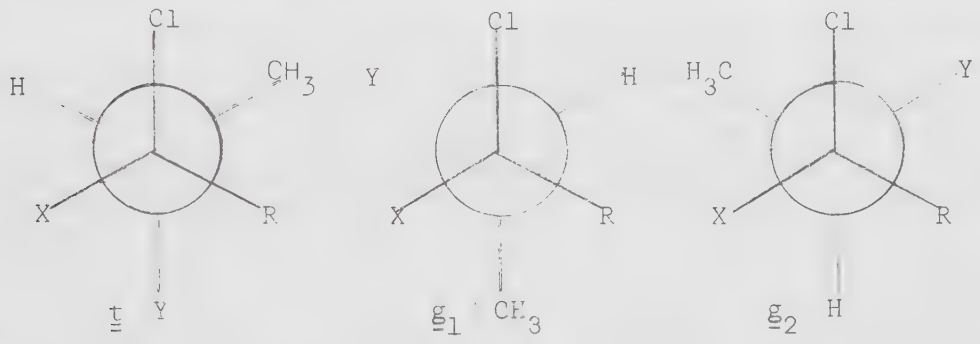
1) Barrières de rotation.

Le premier critère de cohérence du modèle utilisé implique la confrontation entre les valeurs expérimentales et calculées des barrières de rotation des polychloroéthanes (tableau 3) ; en effet, cette comparaison permet de contrôler les fonctions potentielles choisies (en particulier Cl...Cl) ; celles-ci conduisent à des résultats raisonnables* compte tenu des indéterminations expérimentales.

2) Différences d'énergie entre isomères de rotation.

Les valeurs calculées et expérimentales de ces différences sont données dans le tableau 4 ; pour les composés ayant trois isomères de rotation distincts, la nomenclature adoptée est définie dans la figure ci-dessous.

Nomenclature des isomères de rotation de certains alcanes chlorés.



	X	Y	R
22	CH_3	H	H
23[a]	CH_3	Cl	H
24[b]	H	Cl	CH_3
26	H	Cl	H
27	Cl	Cl	H

[a] $g_1 = g_2 = g$

[b] $t = S_{HX}$; $g_1 = S_{HC}$; $g_2 = S_{HH}$

Avant d'aborder l'analyse des résultats, nous devons examiner le problème des données expérimentales incertaines (composé 26, (34, 49)) et contradictoires (composés 23 et 24). Ainsi, pour le dichloro-2,3 butane méso 23, la différence entre les valeurs pour liquide pur (+ 0,6) et pour le solvant CH_3CN (- 0,3), semble trop importante pour correspondre au changement de polarité du milieu ; par ailleurs, pour le liquide pur, l'augmentation de la constante de couplage vicinale (entre les protons liés aux carbones fonctionnels) avec la température (53), est en contradiction avec une différence $(E_g - E_t)$ positive**.

* Pour la molécule la plus contrainte de cette série, $Cl_3C\text{-}CCl_3$, nous observons un accord relativement satisfaisant, entre les géométries expérimentale (52) et calculée de la conformation décalée (en particulier l'extension de la liaison C-C par rapport à celle de l'éthane : 1,534 Å) :

	<CCCl calc. 110°	exp. 110°
C-Cl (Å)	1,79	1,77
C-C (Å)	1,58	1,56

** Cf. également la référence (55).

La situation est encore plus complexe si l'on considère les données expérimentales relatives au dichloro-2,3 butane di (47, 48) ; les divergences résultent d'attributions différentes des bandes d'absorption infrarouge des isomères $S_{HCl}(t)$ et $S_{HC}(g_1)$; l'attribution d'IIMURA et al. (47), fondée sur une étude en fonction de la polarité du solvant, nous semble plus satisfaisante (cf. également la superposition des deux bandes vers 700 cm^{-1}, et l'argument des intensités relatives des bandes ν_{C-Cl} symétriques et antisymétriques). Si cette dernière attribution est utilisée conjointement aux données expérimentales de PARK et WYN-JONES (48), on obtient, du moins qualitativement, un accord avec les valeurs des différences d'énergie déterminées par IIMURA et al. (47).

3) Angles dièdres calculés.

Dans le tableau 5, nous donnons les angles dièdres calculés des isomères de rotation dont les valeurs diffèrent de 60 ou 180°.

D) ANALYSE DES RESULTATS

Les valeurs calculées et expérimentales des différences d'énergie entre isomères de rotation des composés 22, 23, 24, 25 et 26 sont en bon accord (à l'exception de celles du composé 23 en phase liquide) ; cependant, avec la valeur naturelle θ_o(CCC) = 112,4°, les résultats paraissent plus satisfaisants. Ceci nous a conduit à différencier les valeurs naturelles θ_o(C-CH_2-C) = 109,5° et θ_o(C-CHCl-C) = 112,4° ; cette distinction est similaire à celle d'ALLINGER et al. (31) qui adoptent la valeur 111° quand le carbone central est substitué (C-CHR-C).

Dans la perspective de l'extension de ces calculs à des molécules fortement contraintes (cf. introduction), il était important de rendre compte des interactions gauches $CH_3 \ldots CH_3$, $CH_3 \ldots Cl$ et $Cl \ldots Cl$ (composés 21, 25 et 28) ; pour le chloro-1 propane 25, les travaux antérieurs conduisaient toujours à une plus grande stabilité de l'isomère de rotation trans ($E_g - E_t$) = + 0,38 (6) ; + 0,35 (8)*. Nos résultats ($E_g - E_t$ = 0) sont en accord avec l'interprétation de SHEPPARD (58) d'une attraction entre le chlore et le groupement méthyle pour l'isomère de rotation gauche ; en effet, cette différence d'énergie résulte, en grande partie, d'une compensation du terme énergétique associé aux modifications des angles de liaison par les termes associés aux énergies de non liaison H...Cl et C...Cl ; soit, pour θ_o(CCC) = 109,5°.

$$\Delta E_\theta(\theta) = 0{,}20 \; ; \; \Delta E_{nb}(H \ldots Cl) + \Delta E_{nb}(C \ldots Cl) = - 0{,}11 \text{ kcal.mole}^{-1}$$

D'autre part, l'angle dièdre calculé pour l'isomère de rotation gauche (59°) correspond également à cette interprétation.

Enfin, pour le trichloro-1,1,2 éthane 29 et le tétrachloro-1,1,2,2 éthane 30, nous obtenons des résultats relativement satisfaisants, à l'exception du composé 29 en phase gazeuse ; dans ce cas, seuls ABRAHAM et PARRY (8) obtiennent une valeur en bon accord avec l'expérience, en tenant compte d'une forte attraction coulombienne entre atomes de chlore et d'hydrogène.

---

* Si, dans le calcul de l'interaction électrostatique effectué par ces auteurs, il avait été tenu compte de la répulsion chlore-carbone du groupement méthyle, cette valeur serait encore plus forte (environ + 0,7). Une correction de ce type entraînerait également des modifications dans d'autres résultats publiés par ces auteurs (8).

En conclusion, nous pensons que, dans leur état actuel, nos propositions doivent donner des prévisions satisfaisantes des stabilités relatives, et également des évaluations correctes des populations, des isomères de rotation des molécules acycliques polychlorées que nous étudions. D'autre part, il serait intéressant de comparer, pour les dichloro-2,4 pentanes, nos calculs avec ceux de SYKORA (7) qui n'a effectué qu'une minimisation par rapport aux angles dièdres, et avec les résultats expérimentaux sur ces composés (54).

3) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES TETRACHLORO-1,1,3 ALCANES.

Après avoir ajusté les paramètres pour reproduire le mieux possible les différences d'énergie expérimentales de molécules chlorées simples, nous avons appliqué cette méthode de calcul aux composés polychlorés étudiés (1, 4, 5, 8). Les molécules ont été supposées à l'état gazeux, c'est-à-dire que le terme d'interaction dipole-dipole (E_{el}) a été inclus (avec μ_{C-Cl} = 1,90 D* et la constante diélectrique ε = 1).

Les valeurs "naturelles" utilisées sont les mêmes qu'au paragraphe 2 ; pour l'angle CCC, la valeur de 112,4° a été utilisée pour θ_o(C-CHR-C) et celle de 109,5° pour $\theta_o(Cl_3C\text{-}CH_2\text{-}C)$.

Pour le composé 1, la minimisation a été poursuivie jusqu'à ce que l'écart d'énergie entre deux "modèles successifs" soit inférieur à 2 cal.mole^{-1}. Pour les autres composés, le temps de calcul étant très long, l'écart limite a été fixé à 20 cal.mole^{-1}. Les différences d'énergie obtenues après minimisation sont présentées dans le tableau 1, et les géométries correspondantes dans le tableau 2.

Les différences d'énergie calculées montrent que la forme la moins polaire est la plus stable pour tous les composés, excepté le composé 8. Pour celui-ci, en effet, le conformère le plus stable (d'au moins 40 kcal.mole^{-1}) correspond au groupement tertiobutyle en anti par rapport à CCl_3. La différence d'énergie entre les isomères trans et gauche du composé 1, peu encombré, a une valeur élevée.

Lorsqu'un substituant méthyle est ajouté sur le carbone C_3(4), il y a compétition entre les groupements Cl et CH_3 : le conformère g_1 (chlore en gauche du CCl_3) est moins stable que le trans ; mais la différence d'énergie entre eux est beaucoup plus faible que pour le composé 1, car la forme trans implique un groupement méthyle en gauche par rapport au CCl_3. Cependant, l'isomère g_2 reste très défavorisé (groupements Cl et CH_3 simultanément en gauche par rapport au CCl_3).

Avec un groupement méthyle supplémentaire (composé 6), l'encombrement augmente pour les deux formes g et t, et leur différence de stabilité diminue.

Si l'on considère l'importance relative des différentes contributions énergétiques (tableau 2), on constate que le terme électrostatique, favorisant la

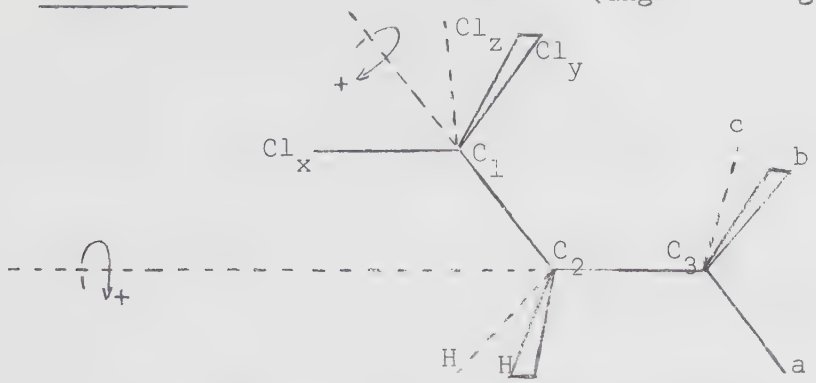
---

* Les moments dipolaires de CH_3CH_2Cl et $CH_3CH_2CCl_3$ sont respectivement de 2,04 D et de 1,84 D (60, 61).

Tableau 1 : Différences d'énergie entre conformères (kcal.mole^{-1}).

Composés	$\Delta E_r(r)$	$\Delta E_\theta(\theta)$	$\Delta E_\phi(\phi)$	$\Delta E_{nb}(d)$	ΔE_{el}	Δ(S.E.)
$Cl_3C-CH_2-CH_2Cl$ (1) (g - t)	0,26	1,59	0,31	- 0,15	0,46	2,47
$Cl_3C-CH_2-CHCl-CH_3$ (4)						
(g_1 - t)	0,11	-0,14	-0,23	0,38	0,69	0,81
(g_2 - t)	0,17	1,88	-0,08	-0,45	0,73	2,25
$Cl_3C-CH_2-CCl(CH_3)_2$ (6)						
(g - t)	0,35	-0,59	-0,02	0,39	0,52	0,65
$Cl_3C-CH_2-CHCl-C(CH_3)_3$ (8)						
(g_2 - g_1)	3,82	11,24	0,40	29,10	-0,04	44,52
(t - g_1)	-	-	-	-	-	≠≠ 40

Tableau 2 : Géométries calculées* (angles en degrés, ± 0,5°).



	$\frac{1}{=}$t	$\frac{1}{=}$ g	$\frac{4}{=}$ t	$\frac{4}{=}$ g_1	$\frac{4}{=}$ g_2	$\frac{6}{=}$ t	$\frac{6}{=}$ g	$\frac{8}{=}$ t
a	Cl	H	Cl	CH_3	H	Cl	CH_3	$C(CH_3)_3$
b	H	Cl	CH_3	Cl	CH_3	CH_3	CH_3	Cl
c	H	H	H	H	Cl	CH_3	Cl	H
Angles								
x C_1C_2	108,0	106,0	106,5	106,0	106,5	108,0	105,0	105,5
y C_1C_2	109,0	110,0	108,5	111,0	108,0	114,0	109,5	111,0
z C_1C_2	109,0	109,0	109,0	108,5	112,0	114,0	112,5	109,0
$C_1C_2C_3$	113,0	115,0	114,0	115,0	118,0	119,0	118,0	115,0
C_2C_3 a	108,0	-	108,0	110,0	-	106,5	111,5	116,0
C_2C_3 b	-	112,0	116,5	110,0	115,0	113,5	114,0	109,0
C_2C_3 c	-	-	-	-	112,0	113,5	111,5	-
Angles dièdres **								
x $C_1C_2C_3$	180,0	193,0	195,0	187,5	192,0	171,0(-)	182,0	189,5
y $C_1C_2C_3$	60,0	77,0	79,5	75,5	76,0	51,0(-)	67,5	76,0
z $C_1C_2C_3$	60,0	50,0	46,0	51,0	47,5	66,0(-)	62,5	51,0
$C_1C_2C_3$ a	180,0	-	176,0(-)	60,0	-	183,0	177,0(-)	177,0(
$C_1C_2C_3$ b	-	60,0	58,5(-)	60,5(-)	53,0(-)	66,0	58,5(-)	58,0(
$C_1C_2C_3$ c	-	-	-	-	74,0(-)	59,5	62,0(-)	-

* les angles de valence et les angles dièdres impliquant un atome d'hydrogène ne sont pas mentionnés.

** le signe (-), placé après les valeurs des angles dièdres, indique un sens de rotation inverse du sens illustré sur la figure.

forme la moins polaire (sauf pour $\bar{8}$) ne varie pas beaucoup d'un composé à l'autre. En revanche, les quantités $E_\theta(\theta)$ et $E_{nb}(d)$ ont des valeurs et des signes très variables et, si l'on excepte le composé $\bar{8}$, elles sont de signe contraire.

La comparaison, pour chaque conformère des énergies de déformation angulaire et d'interactions de non-liaisons, avant et après minimisation de l'énergie de tension*, conduit aux remarques suivantes :

- pour les formes contraintes $\bar{1}g$, $\bar{4}g_2$, $\bar{6}t$ et $\bar{6}g$, l'énergie $E_\theta(\theta)$ augmente quand la géométrie de la molécule se modifie pour diminuer les interactions de non-liaisons (donc $E_{nb}(d)$) ; cependant, le gain d'énergie dû à cette diminution est beaucoup plus important que la perte de stabilité provenant de l'augmentation du terme de déformation angulaire ;

- dans les autres cas ($\bar{1}t$, $\bar{5}t$, $\bar{4}g_1$, $\bar{7}g_1$), la modification de la géométrie entraîne à la fois la réduction des énergies $E_\theta(\theta)$ et $E_{nb}(d)$.

L'examen des géométries obtenues (tableau 2) permet de préciser les principaux changements provoqués par la tension du système, par rapport au modèle classique (angles de valence tétraèdriques, angles dièdres de 60° ou 180°). Les valeurs calculées ne peuvent pas être considérées comme précises, mais indiquent le sens et l'ordre de grandeur des déformations.

Les angles de valence $C_1C_2C_3$ et $C_2C_3C_4$ ont des valeurs d'autant plus importantes que la molécule est encombrée ; le plus petit angle CCC (113°) correspond à la conformation $\bar{1}t$, la moins contrainte. Cette valeur est très proche de l'angle CCC (112,4°) mesuré expérimentalement dans le propane et utilisée comme valeur naturelle. De même, les angles CCCl augmentent lorsque deux atomes de chlore se trouvent en interaction 1-3- (tableau 2 : $C_2C_1Cl_y$ et $C_2C_3Cl_b$; $C_2C_1Cl_z$ et $C_2C_3Cl_c$).

Indépendamment des variations des angles de valence, il faut noter des changements importants d'angles dièdres. En effet, lorsqu'un seul substituant (chlore ou méthyle) se trouve en gauche du groupement CCl_3 ($\bar{1}g$, $\bar{4}t$, $\bar{4}g_1$, $\bar{8}t$), c'est essentiellement ce dernier qui subit une rotation autour de la liaison C_1-C_2, de telle sorte que l'un de ses atomes de chlore s'éloigne du substituant en interaction syn1-3 parallèle. Ceci n'est pas dû à une trop forte interaction dipole-dipole car la déviation d'angle dièdre est la même que le groupement en position gauche soit un chlore ou un méthyle.

Pour une conformation plus encombrée ($\bar{4}g_2$), où le carbone C_3 porte deux substituants en gauche du CCl_3, des rotations de sens contraire se produisent autour des liaisons C_1-C_2 et C_2-C_3 (cf. figure du tableau 2).

Lorsque la molécule est encore plus contrainte (deux substituants en gauche, un en anti : $\bar{6}t$, $\bar{6}g$), des rotations opposées se produisent autour des liaisons C_1-C_2 et C_2-C_3, mais leurs amplitudes sont faibles.

Les valeurs calculées des différences d'énergie peuvent être difficilement confrontées à des résultats expérimentaux obtenus en phase gazeuse. Les conditions expérimentales les plus proches correspondent à des solutions très diluées

---

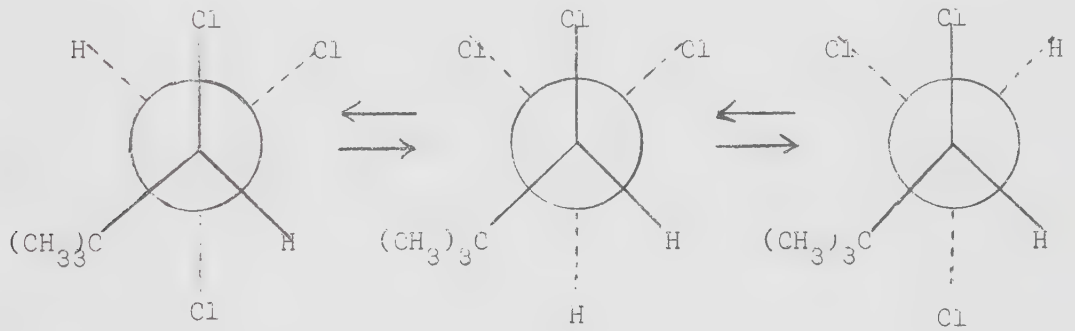
* nous ne donnons pas les valeurs de ces énergies, qui en elles-mêmes n'ont pas de signification. Il nous a, cependant, semblé utile d'indiquer le sens de leurs variations, provoquées par la minimisation de l'énergie totale.

dans des solvants non polaires (mesure des moments dipolaires). D'après les indications fournies par les différentes méthodes expérimentales (cf. conclusion), les valeurs obtenues sont raisonnables.

Il serait évidemment possible d'ajuster ces résultats à des valeurs expérimentales en modifiant certains paramètres : les valeurs "naturelles" des angles ont été supposées égales à celles établies précédemment. On aurait pu cependant différencier $\theta_o(Cl_3C\text{-}C\text{-}C)$ et $\theta_o(H_3C\text{-}C\text{-}C)$ ou ajuster $\theta_o(ClCCl)$ du groupement CCl_3. Le terme $\Delta E_\theta(\theta)$ aurait donc pu être diminué ainsi que la différence d'énergie de tension $\Delta(S.E.)$ (surtout pour $\underline{1}$ (g-t) et $\underline{4}$ (g_2-t) où la valeur de $\Delta E_\theta(\theta)$ est prépondérante).

Etant donné les approximations du modèle et les problèmes posés par le choix des paramètres, nous n'avons pas cherché à calculer avec précision des différences d'énergie mais plutôt à prévoir la stabilité relative des conformères. Nous avons également envisagé les possibilités de modifications géométriques susceptibles de diminuer la tension des systèmes étudiés.

Les modifications géométriques calculées, principalement celles des angles dièdres, mettent en évidence l'importance des rotations relatives des groupements en interaction syn 1-3. Dans ces conditions, les molécules $\underline{1}$,$\underline{4}$,$\underline{6}$ peuvent être considérées comme relativement peu contraintes. Pour apprécier dans quelle mesure le modèle utilisé est susceptible de donner des prévisions qualitatives satisfaisantes dans le cas de molécules très contraintes, nous avons calculé les énergies relatives des conformères les plus stables du composé $Cl_2HC\text{-}CHCl\text{-}C(CH_3)_3$ (Tableaux 3 et 4)



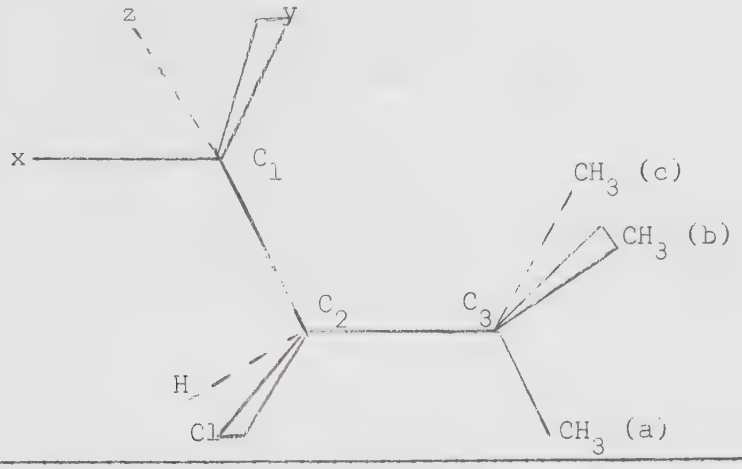
$\underline{t}$ $\underline{g}_1$ $\underline{g}_2$

Les résultats expérimentaux indiquent le conformère g_1 comme prépondérant (62) : en effet, la valeur élevée du moment dipolaire mesuré (μ=3.0D) et la valeur très faible de la constante de couplage J_{HH} (J=1.45 Hz), laissent prévoir que les chlores d'une part et les hydrogènes, d'autre part, sont en position gauche (g_1). Une étude complète par Infra-rouge nous permettra peut-être de confirmer ce résultat. Celui-ci est contraire à une analyse conformationnelle sommaire qui voudrait que l'isomère le plus stable comprenne deux couples de groupements en position gauche (t), au lieu de trois (g_1). Cependant, une situation analogue se retrouve dans le cas de la molécule $(CH_3)_3C\text{-}CHCl\text{-}CHCl\text{-}C(CH_3)_3$ (méso), pour laquelle le conformère correspondant aux deux groupements $(CH_3)_3C$- en position gauche a été déterminé expérimentalement comme au moins aussi stable que le conformère trans (μ=1.9 D et J=5.2 Hz) (63).

Le calcul, selon le modèle de WESTHEIMER, des énergies relatives (tableau des isomères t et g_1 n'est pas en accord avec l'expérience.

Pour chaque conformère de ce composé, les valeurs des énergies de non-liaisons $E_{nb}(d)$ sont très élevées (environ 21 kcal.mole^{-1}), par rapport à celles obtenues pour les isomères des molécules $\underline{1}$,$\underline{4}$,$\underline{6}$ et $\underline{8}g_1$ (entre 0. et -3.0 kcal.mole^{-1}).

Tableau 3 : Différences d'énergie entre les conformères g_1 et t* de la molécule $Cl_2HC-CHCl-C(CH_3)_3$ ($kcal.mole^{-1}$)



	t	g
x	Cl	Cl
y	H	Cl
z	Cl	H

	$\Delta E_r(r)$	$\Delta E_\theta(\theta)$	$\Delta E_\phi(\Phi)$	$\Delta E_{nb}(d)$	ΔE_{el}	$\Delta(S.E.)$
g_1-t	0.20	0.37	-0.07	0.00	1.30	1.80

* le conformère g_2 a une énergie beaucoup plus élevée ($(g_2$-t) calculée=23.6 kcal.mol

Tableau 4 : Géométrie calculée pour la molécule $Cl_2HC-CHCl-C(CH_3)_3$ (angles en degrés ± 0.5 degrés)

Angles	g_1	t
xC_1C_2	109.0	109.5
yC_1C_2	-	110.5
zC_1C_2	108.5	-
ClC_1C_3	110.5	110.5
$C_1C_2C_3$	115.5	114.0
C_2C_3a	110.0	110.0
C_2C_3b	110.0	110.5
C_2C_3c	110.5	109.5

Angles dièdres	g_1	t
$yC_1C_2C_3$	-	57.5
$zC_1C_2C_3$	60.5	-
$C_1C_2C_3b$	-	60.0
$C_1C_2C_3c$	61.0	-

Cette remarque nous conduits à expliquer ce désaccord entre le calcul et l'expérience : en effet, d'une façon générale, les molécules utilisées pour le choix des fonctions potentielles de non-liaisons sont peu contraintes, c'est-à-dire qu'après minimisation, le terme $E_{nb}(d)$ est relativement faible. En revanche, pour la molécule $Cl_2HC\text{-}CHCl\text{-}C(CH_3)_3$, il n'est pas possible d'arriver à une telle situation après minimisation. Ceci peut être illustré par les valeurs minimales des distances H...Cl soit 1.7 Å pour ce composé et 2.7 Å pour le conformère 6t (qui peut être considéré comme l'un des plus contraints de la série), alors que la somme des rayons de WAN DER WAALS a été fixée à 3.15 Å (cf. paragraphe 2).

Seul un changement des fonctions potentielles pour les très courtes distances serait susceptible de renverser le sens de l'équilibre conformationnel prévu. Une telle adaptation de ces fonctions ne peut pas encore être envisagée, car le nombre de molécules très contraintes* étudiées expérimentalement est encore trop restreint.

o

o o

---

* Une indication de cette contrainte pourrait être donnée par la valeur élevée de l'énergie de non-liaisons, après minimisation.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE

II

(1) J. SICHER, M. TICHY, Coll.Czechoslov. chem. Commun., 32, 3687 (1967); M. TICHY, J. SICHER, ibid., 33, 68 (1968)

(2) A. BJORSETH, O. GROPEN, Acta chem. scand., 25,n°8, 3184 (1971)

(3) F.H. WESTHEIMER, steric effects in organic chemistry, J. Wiley, 523 (1956)

(4) J.B. HENDRICKSON, J. Amer. chem. Soc., 83, 4537 (1961)

(5) K.B. WIBERG, J. Amer. chem. Soc., 87,1070 (1965)

(6) N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER, I.J. TYMINSKI, J. Amer. chem. Soc., 91, 337, (1969)

(7) S. SYKORA, Coll. Czechoslov. chem. Commun., 33, 3514 (1968)

(8) R.J. ABRAHAM, K. PARRY, J. chem. Soc., B, 539 (1970)

(9) C. ALTONA, H. HIRSCHMANN, Tetrahedron, 26,2173 (1970)

(10) J.E. WILLIAMS, P.J. STANG, P. VON R. SCHLEYER, Ann. rev. of phys. chem., 19 531 (1968)

(11) P. VON R. SCHLEYER, J.E. WILLIAMS, K.R. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc., 92, 2377 (1970)

(12) N.L. ALLINGER, M.A. MILLER, F.A. VANCATLEDGE, J.A. HIRSCH, ibid., 89, 4345 (1967)

(13) N.L. ALLINGER, M.A. MILLER, F.A. VANCATLEDGE, J.A. HIRSCH, ibid., 92; 5290 (1970)

(14) N.L. ALLINGER, T.M. THOMAS, M.A. MILLER, D.H. WERTZ, ibid., 93, 1637, (1971)

(15) A. WARSHEL, S. LIFSON, J. chem. Phys., 53,582 (1970)

(16) C. ALTONA, M. SUNDARALINGAM, Tetrahedron, 26, 925 (1970)

(17) N.M. ZARIPOV, V.G. DAHEVSKII, V.A. NAUMOV, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 9, 1963 (1970)

(18) J. FOURNIER, B. WAEGELL, Tetrahedron, 26, 3195 (1970)

(19) N.L. ALLINGER, B.J. GORDON, I.J. TYMINSKI, M.T. WUESTHOFF, J. org. Chem., 36, 739 (1971)

(20) N.L. ALLINGER, N.A. PAMPHILIS, ibid.,36, 3437 (1971)

(21) G. HEUBLEIN, R. KUEHMSTEDT, P. KADURA, H. DAWCZYNSKI, Tetrahedron, 26, 81 (1970)

(22) G. HEUBLEIN, R. KUEHMSTEDT, H. DAWCZYNSKI, P. KADURA, ibid., 26, 91, (1970)

(23) P.K. PONNUSWAMY, V. SASISEKHARAN, Int. J. Protein res., 2, 37 (1970)

(24) R. BUCOURT, M.C. COHEN, Bull. Soc. chim. Fr;B, 2015 (1970)

(25) C. ALTONA, H. HIRSCHMANN, Tetrahedron, 26, 2173 (1970)

(26) J.C. PORTHEIME, Acta crist., B 26, 1791 (1970)

(27) N.L. ALLINGER, F. WU, Tetrahedron, 27, 5093 (1971)

(28) A. GOURSOT-LERAY, H. BODOT, Tetrahedron, 27, 2133 (1971)

(29) J.H. SCHACHTSCHNEIDER, R.G. SNYDER, Spectrochim. Acta, 30, 290 (1969)

(30) G.J. GLEICHER, P. VON R. SCHLEYER, J. Amer. chem. Soc., 89, 582 (1967)

(31) N.L. ALLINGER, J.A. HIRSCH, M.A. MILLER, I.J. TYMINSKI, F.A. VANCATLEDGE, ibid., 90, 1199 (1968)

(32) P. GENESTE, G. LAMATY, Bull. Soc. chim. Fr. 4456 (1967)

(33) J.L. DE COEN, G. ELEFANTE, A.M. LIQUORI, A. DAMIANI, Nature, 216, 910 (1967

(34) J.P. LOWE, Progress in physical organic chemistry, vol. 6, 1, Interscience New-york (1968)

(35) K.D. WILLIAMSON, R.H. HARRISON, J. chem. Phys., 26, 1409 (1957)

(36) R.A. SCOTT, H.A. SCHERAGA,ibid., 42, 2209 (1965)

(37) R.J.ABRAHAM, L. CAVALLI, K.G.R. PACHLER, Mol. Phys., 11, 471 (1966)

(38) R.J. ABRAHAM, M.A. COOPER, J. chem. Soc., B, 202 (1967)

(39) R.J. ABRAHAM, K.G.R. PACHLER, P.L. WESSELS, Z. Phys. Chem., 58, 257 (1968)

(40) H. BODOT, D. DAN DICKO, Y. GOUNELLE, Bull. Soc. chim. Fr., 870 (1967)

(41) A CARISTAN, P. BOTHOREL, H. BODOT, J. chim. phys., 66, 1009 (1969)

(42) R.P. SMITH, T. REE, L. MAGEE, H. EYRING, J. Amer. chem. Soc., 73, 2263 (1951

(43) J. M. LEHN, G. OURISSON, Bull. Soc. chim. Fr., 1113 (1963)

(44) G. ALLEN, P.N. BRIER, G. LANE, Trans. Far. Soc., 63, 824 (1967)

(45) A.I. KARELIN, Y.A. PENTIN, O.D. ULYANOVA, Zhur. Fiz. Khim., 41, 2681 (1967)

(46) T. UKAJI, K.A. BONHAM, J. Amer. chem. Soc., 84, 3631 (1962)

(47) K. IIMURA, N. KAWAKAMI, M. TAKEDA, Bull. chem. Soc. Japan, 42, 2091 (1969)

(48) P.J.D. PARK, E. WYN-JONES, J. chem. Soc., A, 422 (1969)

(49) A.B. DEMPSTER, K. PRICE, N. SHEPPARD, Spectrichim. Acta, 25 A, 1381 (1969)

(50) H.R. BUYS, C. ALTONA, E. HAVINGA, Tetrahedron Lett., 3067 (1967)

(51) Y. MORINO, K. KUCHITSU, J. chem. phys., 28, 175 (1958)

(52) A. ALMENNINGEN, B. ANDESEN, M. TRAETTEBERG, Acta cham. scand., 18, 603 (1964)

(53) J. STOKR, D. DOSKOCILOVA, S. SYKORA, H.H. HÖRHOLD, B. SCHNEIDER, Coll. Czechoslov. chem. Commun., 34, 1875 (1969)

(54) B. SCHNEIDER, J. STOKR, D. DOSKOCILOVA, S. SYKORA, J. JAKES, M. KOLINSKI, J. Polymer. Sci., C, 22, 1073 (1969)

(55) S. KONDO, E. TAGAMI, K. IIMURA, M. TAKEDA, Bull. Soc. chim. Japan, 41, 790 (1968)

(56) J.P. AYCARD, H. BODOT, R. GARNIER, R. LAURICELLA, G. POUZARD, Organic magnetic resonance, 2, 7 (1970)

(57) C. KOMAKI, I. ICHISHIMA, K. KURATANI, T. MIYAZAWA, T. SHIMANOUCHI, S.I. MIZUSHIMA, Bull. Soc. chim. Japan, 28, 330 (1955)

(58) N. SHEPPARD, Adv. Spectrosc.,1, 288 (1959)

(59) P. VON R. SCHLEYER, J.E. WILLIAMS, K.R. BLANCHARD, J. Amer. chem. Soc., 92, 2377 (1970)

(60) A.L. MC CLELLAN, Tables of experimental dipole mements, Freeman, London (1963

(61) M. CARLES-LORJOU, A. GOURSOT-LERAY, Compt. rend., 1070 (1969)

(62) L. POMES, Diplome d'études supérieures, Marseille (1967)

(63) D.C. BEST, G. UNDERWOOD, C.A. KINGSBURY, J. chem. Soc., D, 627 (1969)

CONCLUSION

Pour aborder les problèmes d'interactions syn-1,3 en série acyclique, nous avons étudié les équilibres conformationnels d'une série de polyhalogénoalcanes, comportant le groupement Cl_3C-CH_2- . Cette étude nous a conduits, sur l'ensemble des deux thèses (cf. Introduction), à utiliser différentes techniques; pour chacune d'entre elles des problèmes spécifiques ont été abordés, tant dans le domaine expérimental, que dans celui de l'interprétation des résultats; nous rappelons ci-dessous les plus importants, avant de considérer une synthèse des résultats.

Pour identifier les spectres de vibration des conformères d'un composé (paragraphe IA), il est nécessaire d'obtenir une cristallisation spécifique d'au moins l'un d'entre eux; si, dans certains cas (dichloro-1,2 éthane par exemple), un simple refroidissement (lent et continu ou très brusque) suffit, cette technique a échoué avec nos composés, et nous avons dû recourir à celle de l' "annealing", impliquant une projection de vapeurs sur une lame très froide, un réchauffement lent, puis une trempe. Nous soulignerons que l'obtention de cristaux à partir d'un verre est un phénomène mal connu et l'expérience, que nous avons acquise dans ce domaine, suggère que de nombreux facteurs doivent régir cette transformation : vitesse de projection des vapeurs, conditions de réchauffement, gradients de température à la surface de la lame ...

Pour faire les attributions des fréquences de vibration en termes de vibrations de groupes (paragraphe IA), nous avons eu recours à une comparaison avec les spectres d'homologues deutériés de l'un des composés de la série, et avec ceux de molécules plus simples ou symétriques. Les facteurs de dépolarisation des bandes Raman ont apporté une aide complémentaire, quoique limitée par le manque d'éléments de symétrie. Pour les basses fréquences, il devient de plus en plus difficile de faire des attributions en termes de fréquences de groupes; dans notre cas, ceci est compliqué par l'intervention des fréquences du groupement CCl_3- .

Les calculs des modes normaux de vibration (paragraphe IB) des molécules les plus simples ont confirmé les attributions effectuées, et ont permis de préciser les différents mouvements contribuant à chaque mode normal de vibration, ce qui était particulièrement intéressant pour les basses fréquences.

L'ensemble de ce travail préliminaire était indispensable pour effectuer un choix justifié des bandes d'absorption I.R., dont l'intensité devait être étudiée en fonction de la température; mais, le nombre des bandes d'absorption suffisamment bien séparées et correspondant à des modes normaux voisins, est relativement restreint pour les molécules étudiées. Pour l'enregistrement des spectres I.R. à différentes températures, nous avons mis au point un système de régulation de températures adapté, et obtenu une estimation des équilibres conformationnelspour un couple de composés.

Pour l'étude des équilibres conformationnels à partir des valeurs expérimentales des moments dipolaires, et de celles des constantes de couplage vicinales en R.M.N. (thèse de Madame M. CARLES), l'utilisation des molécules modèles à conformation bloquée (un groupement t-butyle en anti du groupement CCl_3-) a été très importante. Ainsi, leur moment dipolaire a donné une évaluation empirique de celui des structures où la liaison carbone-halogène est gauche par rapport au groupement CCl_3-, alors que des calculs élémentaires d'addition vectorielle ou semi-empiriques [3] de la méthode CNDO-2 conduisaient à une surestimation

par rapport à cette valeur expérimentale. En utilisant cette valeur empirique du moment dipolaire des conformères gauches, nous avons estimé les équilibres conformationnels pour six des composés étudiés.

Compte tenu des difficultés d'évaluation des constantes de couplage spécifiques à chaque conformère*, nous nous sommes limités à une analyse montrant que les variations des constantes de couplage expérimentales avec le solvant et la température sont compatibles avec les valeurs des différences d'énergie entre conformères, déterminées à partir des moments dipolaires.

La dernière méthode d'étude des équilibres conformationnels, que nous avons envisagée, est le calcul des différences des énergies de tension, selon le modèle semi-empirique de Westheimer (thèse de Madame A. GOURSOT). Les programmes de calculs correspondants n'étant pas disponibles, nous nous sommes initiés à la programmation et avons mis au point un programme, (FORTRAN IV), qui nous a permis de calculer les énergies conformationnelles d'une série de mono et polychloroalcanes simples. Nous avons choisi, après de nombreux essais, les paramètres des fonctions potentielles de non-liaisons, en particulier Cl....Cl, pour obtenir un accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales. Le modèle a été ensuite appliqué à notre série de composés et, pour mettre en évidence les possibilités et les limites de ce modèle, à un composé fortement contraint.

Tableau : Différences d'énergies entre conformères ($kcal.mole^{-1}$).

	méthodes		I.R.	Moments dipolaires	R.M.N.	modèle de WESTHEIMER	
	X		ΔH_{g-t}	ΔG_{g-t}	ΔG_{g-t}	ΔE_{g-t}	
						(g_1-t)	(g_2-t)
$Cl_3C-CH_2-CH_2X$	Cl	1	—	1,7	>> 0	2,5	—
	Br	2	—	1,9	>> 0	—	—
$Cl_3C-CH_2-CHX-CH_3$	Cl	4	—	$0,2^+$	< 0	0,8	2,2
	Br	5	—	$0,6^+$	> 0	—	—
$Cl_3C-CH_2-CX(CH_3)_2$	Cl	6	-0,2< <-0,5	0,2	—	0,6	—
	Br	7	0,4< < 0,8	0,5	—	—	—
Solvants(concentration)			CS_2 (0,2M)	C_6H_{12}(0,03M)	CS_2(0,2M)		

+ ΔG_{g1-t} pour l'hypothèse ΔG_{g2-t} = 1,0 $kcal.mole^{-1}$

* Ces difficultés sont illustrées par la faible valeur de la constante J_t pour les molécules modèles 8 et 9 .

Pour chacune des méthodes expérimentales, nous avons souligné que les hypothèses nécessaires, mais couramment employées, constituent le principal élément d'incertitude sur les valeurs des différences d'énergie déterminées. Compte tenu de cette analyse, nettement moins optimiste que celles de la littérature, seule la confrontation des différentes évaluations (cf.tableau) peut conduire à préciser les stabilités relatives des conformères. Evidemment, cette confrontation n'est que partielle à cause de contingences expérimentales (en I.R. pour les quatre premiers composés, en RMN des deux derniers composés).

Nous constatons que si les différences d'énergie entre conformères sont assez élevées, toutes les méthode indiquent sans ambiguité le conformère le plus stable. Lorsque ces différences sont faibles, il peut apparaître des divergences dans les résultats qui ne permettent pas de préciser les stabilités relatives ; et d'autre part, de faibles changements de milieu peuvent provoquer des modifications des équilibres lorsque des interactions dipolaires entrent en jeu (exemples 4 et 6).

Les différences d'énergie calculées selon le modèle de WESTHEIMER sont surestimées par rapport aux valeurs expérimentales, mais cette surestimation semble systématique (de 0,4 à 0,7 kcal.mole^{-1}) dans la série. Elle pourrait résulter d'une insuffisance au niveau de la recherche des "meilleurs"paramètres ; en effet, les molécules utilisées pour cette recherche (thèse de Madame A.GOURSOT, chapitre II-2), ne présentaient pas des situations spatiales comparables à celles des composés étudiés ici. Dans ces conditions, ces calculs ne conduisent qu'à une prévision qualitative des différences d'énergie entre conformères, mais ils donnent une représentation des déformations associées principalement aux contraintes stériques. Toutefois, après minimisation, ces dernières sont relativement faibles ; cette constation explique pourquoi les résultats expérimentaux peuvent être analysés selon un raisonnement impliquant les notions "classiques" d'encombrement stérique (rayons de VAN DER WAALS $CH_3 \simeq Br > Cl$) et d'interactions électrostatiques (minimales pour les conformères t^3 dans les milieux de faible constante diélectrique); pour les composés 4 à 7, les faibles valeurs des différences d'énergie expérimentales, montrent la compétition entre ces interactions.

La confrontation des différentes méthodes utilisées nous a conduits à préciser pourquoi les résultats obtenus ne sont que semi quantitatifs, et à apprécier toute la difficulté que présente l'analyse quantitative des équilibres conformationnels en série acyclique.

o

o o

- TABLE DES MATIERES -

INTRODUCTION

Bibliographie de l'Introduction ..... p. 6

CHAPITRE I : ETUDE VIBRATIONELLE D'UNE SERIE DE TRICHLORO-1,1,1 HALOGENO-3 ALCANES.

A) ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION ..... p. 10

1) différenciation des conformères ..... p. 11

2) attribution des fréquences fondamentales ..... p. 16

3) partie expérimentale (appareillages et spectres) ..... p. 24

B) CALCULS DES MODES NORMAUX DE VIBRATION DE $CCl_3-CH_2-CH_2X$: $\underline{\underline{10}}$ (X = H) ; $\underline{1}$ (X = Cl) ; $\underline{2}$ (X = Br) ..... p. 41

1) principes et méthodes de calculs ..... p. 42

2) développement des travaux d'analyse vibrationnelle ..... p. 54

3) résultats ..... p. 59

C) EVALUATION DES DIFFERENCES D'ENTHALPIE ENTRE CONFORMERES ..... p. 77

1) méthode ..... p. 78

2) résultats et discussions ..... p. 80

3) conditions expérimentales ..... p. 89

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I..... p. 90

CHAPITRE II : CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DE POLYHALOGENOALCANES, SELON LE MODELE DE WESTHEIMER.

1) INTRODUCTION ..... p. 99

2) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES D'ALCANES MONO ET POLYCHLORES ..... p. 100

3) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DE TETRACHLORO-1,1,1,3 ALCANES ..... p. 110

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II ..... p. 117

CONCLUSION ..... p. 120.

E R R A T A

p.19	ligne 37	la bande à 1424 cm^{-1} pour le composé $\underline{5}(D_2)$
p.21	ligne 7	au niveau du carbone halogéné ($\underline{5}(D)$)
p.43	ligne 22	$U = \frac{1}{2} \sum_{i,k} f_{ik}\, x_i\, x_k$ avec $f_{ik}=f_{ki}$
p.47	ligne 14	$U = \frac{1}{2} \sum_{t,t'} F_{tt'}\, R_t\, R_{t'}$
p.50	ligne 31	$F(\Phi) = \sum_{i=1}^{n} p_i\, r_i^2$
p.51	ligne 19	$J^{tr}P\, J.\, \Delta\Phi = -J^{tr}P\, r_0$
p.59	ligne 13	$Cl_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_3$ $\underline{1}Q$
		$Cl_3C\text{-}CH_2\text{-}CH_2X$ (X=Cl $\underline{1}t$ $\underline{1}g$)
		(X=Br $\underline{2}t$ $\underline{2}g$)
p.60	note *	$w(CH_2Cl)(47\%) + \delta(CH_2Cl)(27\%)$ (38)
p.63	note (a)	Pour les conditions expérimentales, cf.(IA)
p.64	note (a)	Pour l'étude expérimentale Infrarouge et Raman, cf.(IA)
p.104	ligne 15	$E_{el} = \frac{1}{\varepsilon} \sum_{j<i} \frac{1}{\lvert\vec{R}^3\rvert} \left\{ \vec{\mu}_i.\vec{\mu}_j - 3 \frac{(\vec{\mu}_i.R)(\vec{\mu}_j.\vec{R})}{\lvert\vec{R}^2\rvert} \right\}$
p.110	ligne 8	3) CALCULS SEMI-EMPIRIQUES DES ENERGIES CONFORMATIONNELLES DES TETRACHLORO-1,1,1,3 ALCANES.

VU et PERMIS D'IMPRIMER

Marseille, le

Le Président de l'Université de Provence,

F. BOREL